

Wolfgang Kirmse und Manfred Kapps

Addition von Chlorwasserstoff an Propargylchlorid

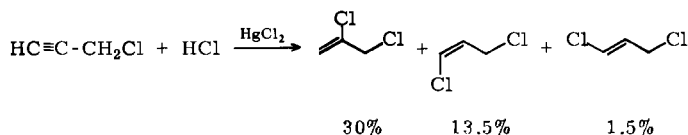
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 30. März 1966)

Chlorwasserstoff addiert sich an Propargylchlorid in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid zu 2.3-Dichlor-propen-(1) und 1.3-Dichlor-propen-(1) im Verhältnis 2 : 1. Wie mit Hilfe von DCl gezeigt wird, entstehen beide Verbindungen vorwiegend durch *trans*-Addition.

Zur Darstellung definiert deuterierter Allylhalogenide befaßten wir uns mit der Anlagerung von Chlorwasserstoff und Deuteriumchlorid an Propargylchlorid. Wir berichten darüber auch im Hinblick auf die Stereochemie der polaren Halogenwasserstoff-Addition an Mehrfachbindungen¹⁾.

Nach einer Patentvorschrift²⁾ erhält man 2.3-Dichlor-propen-(1) durch Überleiten von Propargylchlorid und Chlorwasserstoff bei 135° über mit Quecksilber(II)-chlorid behandelte Aktivkohle. In unserer Ausführung lieferte dieses Verfahren 2.3-Dichlor-propen-(1) und 1.3-Dichlor-propen-(1) im Verhältnis 2 : 1. Das 1.3-Dichlor-propen bestand aus 90% des *cis*- und 10% des *trans*-Isomeren³⁾. Seine Bildung erfolgt demnach überwiegend durch *trans*-Addition.



Die Verwendung von Deuteriumchlorid ergab, daß auch die Bildung des 2.3-Dichlor-propens stereoselektiv verläuft. Von den NMR-Signalen des 2.3-Dichlor-propens (Abbild. 1) fehlt im Spektrum des 2.3-Dichlor-propens-[1-d] (Abbild. 2) das Signal eines Vinylprotons bei 5.68 ppm, während das Signal des zweiten Vinylprotons bei 5.49 ppm in der Intensität unverändert bleibt.

Die Zuordnung der NMR-Signale läßt sich für Vinylchlorid und Vinylbromid mit Hilfe der Kopplungskonstanten eindeutig treffen⁴⁻⁶⁾. Bei Vinylchlorid findet man die

1) M. J. S. Dewar und R. C. Fahey, *Angew. Chem.* **76**, 320 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 245 (1964); R. C. Fahey und R. A. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5035 (1964), und dort zitierte Literatur.

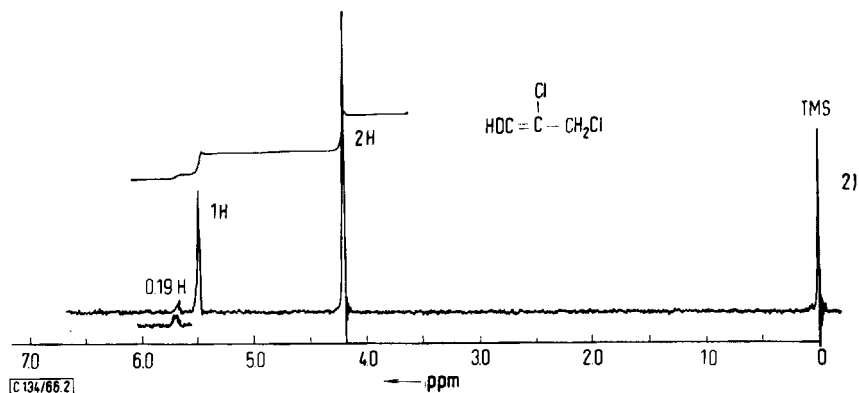
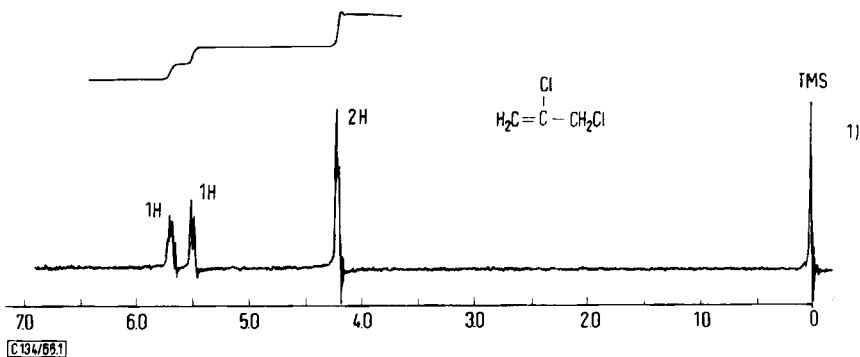
2) Badische Anilin & Soda-Fabrik AG (Erf. D. Ludsteck und H. Pasedach), *Dtsch. Bundespat.* 1078 568 (1960), *C. A.* **55**, 1547 (1961).

3) Konfigurations-Zuordnung: H. A. Smith und W. H. King, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3528 (1948); L. F. Hatch und R. H. Perry, *ebenda* **71**, 3262 (1949); W. C. Wolfe, H. M. Doukas und J. S. Ard, *ebenda* **76**, 627 (1954).

4) W. Brügel, T. Ankel und F. Krückeberg, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 1121 (1960).

5) E. B. Whipple, J. H. Goldstein und L. Mandell, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3010 (1960).

6) G. S. Reddy und J. H. Goldstein, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2045 (1961).

Abbild. 1. NMR-Spektrum von 2,3-Dichlor-propen-(1) (in CCl_4 , 60 MHz)

Abbild. 2. NMR-Spektrum von 2,3-Dichlor-propen-(1)-[1-d]

Chemische Verschiebung der Vinylprotonen in Vinylchloriden und -bromiden (ppm)^{a)}



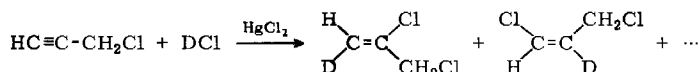
R	X	$\delta_t - \delta_c$	$\frac{(\delta_t - \delta_c)\text{Br}}{-(\delta_t - \delta_c)\text{Cl}}$
H	Cl	-0.11 ⁴⁾ , -0.12 ⁵⁾	0.25, 0.22
H	Br	0.14 ⁴⁾ , 0.10 ⁶⁾	
CH ₃	Cl	-0.03 ^{5, 6)}	0.21
CH ₃	Br	0.18 ^{5, 6)}	
CH ₂ Cl	Cl	0.21 ⁷⁾	0.22
CH ₂ Cl	Br	0.43 ⁷⁾	
CH ₂ Br	Cl	0.20 ⁷⁾	0.20
CH ₂ Br	Br	0.40 ⁷⁾	

a) Chemische Verschiebung von TMS = 0 ppm nach links *positiv*, wie in Abbild. 1 und 2.

⁷⁾ E. B. Whipple, J. H. Goldstein und G. R. McClure, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3811 (1960).

größere chemische Verschiebung für das *cis*-Proton H_c , bei Vinylbromid dagegen für das *trans*-Proton H_t (Tab.). Ersatz des Chlors durch Brom verschiebt das H_t -Signal um 0.22–0.25 ppm weiter nach niederen Feldern als das H_c -Signal. Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Effekt beim Übergang zu den 2-Halogen-propenen und 2,3-Dihalogen-propenen sein Vorzeichen ändert. Wie die Tab. zeigt, erhält man ein konsistentes Bild für den Ersatz des Chlors durch Brom nur dann, wenn man bei den 2,3-Dihalogen-propenen das Signal bei niedrigerem Feld dem *trans*-Proton H_t zuordnet ($\delta_t - \delta_c$ positiv). Zum gleichen Ergebnis gelangten *Goldstein et al.*⁵⁻⁷) auf Grund der Kopplung zwischen Vinyl- und Allylprotonen und auf Grund von Lösungsmittel-Effekten. Die umgekehrte Zuordnung⁸⁾ führt zu schwer lösbaren Widersprüchen.

2,3-Dichlor-propen-(1)-[1-d] entsteht demnach durch *trans*-Addition von Deuteriumchlorid an Propargylchlorid.



Auch das NMR-Spektrum von *cis*-1,3-Dichlor-propen-(1)-[2-d] weist die erwarteten Veränderungen gegenüber der deuteriumfreien Verbindung auf. *cis*-1,3-Dichlor-propen-(1) zeigt ein vereinfachtes ABX₂-Spektrum, da $J_{\text{BX}} \simeq J_{\text{AB}} = 7$ Hz und $J_{\text{AX}} < 0.5$ Hz. Man findet daher im Bereich der Vinylprotonen ein Quadruplett bei ca. 6.0 ppm für H_B (in 2-Stellung) und ein Dublett bei 6.25 ppm für H_A (in 1-Stellung). Im Spektrum von *cis*-1,3-Dichlor-propen-[2-d] fehlt das H_B -Signal; für H_A findet man ein Triplet mit $J \simeq 2$ Hz. Ähnlich verändert sich das Signal der $-\text{CH}_2\text{X}$ -Gruppe bei 4.2 ppm.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

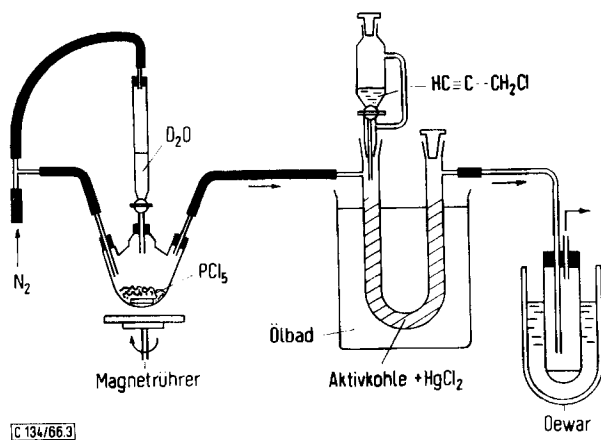
Beschreibung der Versuche

Katalysator: Grobkörnige Aktivkohle wurde durch Zerkleinern und Sieben auf eine Korngröße von ca. 0.3 mm Durchmesser gebracht. Hiervon wurden 25 g mit einer Lösung von 1 g HgCl_2 in 20 ccm Methanol zu einer Paste verrührt und diese bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Addition von Deuteriumchlorid (Chlorwasserstoff) an Propargylchlorid: Den Aufbau der Apparatur zeigt Abbild. 3. *Deuteriumchlorid* wurde aus Phosphorpentachlorid und Deuteriumoxid (ca. 4 Tropfen/Min.) entwickelt und mit Stickstoff durch das auf 135° erhitzte U-Rohr geleitet, während *Propargylchlorid* zutropfte (ca. 1 Tropfen/2 sec.). Das Reaktionsprodukt wurde in einer auf –60° gekühlten Vorlage aufgefangen und zur Entfernung von überschüss. Deuteriumchlorid 1 Stde. mit Kaliumcarbonat geschüttelt. Aus 10 g Propargylchlorid und 3 g Deuteriumoxid wurden 11.5 g Reaktionsprodukte erhalten. Die gaschromatographische Analyse (Fraktometer F 6, Perkin-Elmer, 2-m-Säule „A“ = Didecylphthalat, 70°, 61.5 ccm/Min. Wasserstoff) ergab folgende Zusammensetzung:

	%	Retentionszeit (Min.)
Unbekannte Verbindung	13	3.3
Propargylchlorid	20	4.3
2,3-Dichlor-propen-(1)	45	13.7
<i>cis</i> -1,3-Dichlor-propen-(1)	20	18.4
<i>trans</i> -1,3-Dichlor-propen-(1)	2	27.9

⁸⁾ Varian NMR Spectra Catalog, Palo Alto 1962/63, Nr. 17, 18.



Abbild. 3. Apparatur zur Umsetzung von Propargylchlorid mit Deuteriumchlorid bzw. Chlorwasserstoff

Wir erhielten ähnliche Ausbeuten, wenn der Deuteriumchlorid-Generator durch eine Chlorwasserstoff-Bombe ersetzt wurde. Durch präparative Gaschromatographie (Säule $2\text{ m} \times 2\text{ cm}$, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 70° , 0.35 at Helium) wurden die Dichlorpropene in reiner Form abgetrennt und durch die Übereinstimmung ihrer IR-Spektren mit denen authent. Proben³⁾ identifiziert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Wie Abbild. 2 zeigt, war 2.3-Dichlorpropen-(1)-[1-d] nur zu ca. 80% deuteriert. Dies ist auf Chlorwasserstoff zurückzuführen, der dem Phosphorpentachlorid anhaftet und auch durch Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff nicht vollständig entfernt werden kann.

[134/66]