

Serge Y. Delavarenne und Heinz Günter Viehe*)

Heterosubstituierte Acetylene, XXVIII¹⁾

Directiospezifische Additionen und Substitutionen beim Fluorchloracetylen²⁾ und beim 2-Fluor-1.1-dichlor-äthylen

Aus Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 15. Juni 1967) **)

Fluorchloracetylen (**2**) entsteht aus 2-Fluor-1.1-dichlor-äthylen (**1**) als äußerst instabile, explosive Verbindung. **2** addiert Diäthyläther directiospezifisch mit dem Ätherrest in β -Stellung zum Chlor. Die Directiospezifität der Additions- und Substitutionsreaktionen von **2** wird durch d-Orbitalresonanz des Chlors und Stabilisierung der intermediären α -Vinyl-Radikale und -Anionen gedeutet. — Thiophenolat reagiert mit **1** unter Bildung von 1-Fluor-2-chlor-1-phenylmercapto-äthylen (**13**), wahrscheinlich unter Addition an **1**, gefolgt von Eliminierung. — **1** liefert das Lithiumderivat **14**, das thermisch etwas stabiler ist als Trichlorvinylithium. Aus **14** entsteht, möglicherweise über intermediäres **2**, mit Lithium-[*N*-methyl-anilid] das Chlor-ynamin **17**, dessen Addukte mit sek. Aminen die Chlorketen-aminale **16** sind, die mit Basen die In-diamine **3** liefern.

Heterosubstituted Acetylenes, XXVIII¹⁾

Directiospecific Additions and Substitutions with Fluorchloroacetylene²⁾ and 2-Fluoro-1.1-Dichloroethylene

Fluorchloroacetylene (**2**), a very unstable explosive compound, is formed from 2-fluoro-1.1-dichloroethylene (**1**). **2** adds diethylether directiospecifically, with the ether group in β -position to the chlorine atom. The directiospecificity of the addition and substitution reactions of **2** is explained on the basis of d-orbital resonance of the chlorine atom and stabilisation-of the intermediate α -vinyl radicals and anions. — Thiophenolate reacts with **1** to form 1-fluoro-2-chloro-1-phenylthioethylene (**13**) probably by addition to **1** and subsequent elimination. — **1** affords the lithium derivative **14**, which is thermally more stable than trichlorovinyl lithium. **14** reacts with lithium-*N*-methylanilid to form the chloro ynamine **17**, possibly via the intermediate **2**. The adducts of **17** with sec. amines are chloroketene aminals **16**, which on treatment with bases yield yne diamines **3**.

Wegen ihres linearen Bindungssystems haben heterosubstituierte Acetylene nicht die Substituenten-Nahewirkungen entsprechender Olefine und Aromaten³⁾; sie sind darum geeignete Studienobjekte sowohl für Additionen an Mehrfachbindungen als auch für die Reaktionen ihrer Substituenten. Für die unsymmetrisch heterosubstituierten Acetylene ist

*) Neue Anschrift (für H.G.V.): Lab. Chim. Org., Univ. Löwen.

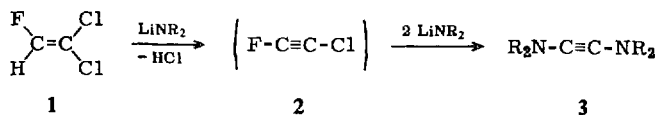
**) Das Manuskript wird auf Wunsch der Autoren mit geringen Änderungen erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ XXVII. Mitteil.: H. G. Viehe, V. Jäger und F. Compernelle, Angew. Chem. **81**, 999 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 979 (1969).

²⁾ Teilweise vorgetragen: IUPAC Internationales Fluorsymposium, München, Sept. 1965.

³⁾ H. G. Viehe, Angew. Chem. **77**, 768 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 746 (1965).

das Fluorchloracetylen (**2**) formal gesehen der einfachste Vertreter. Seine Synthese und Reaktionen interessierten um so mehr, als **2** als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Indiamine **3** aus dem 2-Fluor-1,1-dichlor-äthylen (**1**) vermutet wurde⁴). Zum Beispiel liefert **1** mit Lithium-diäthylamid 57% des Bis-diäthylamino-acetylens (**3**, R = C₂H₅).

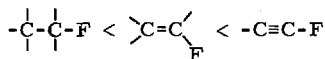


Die Synthese des Fluorchloracetylens (**2**) gelingt durch HCl-Abspaltung in der Gasphase mit festem KOH bei 125°/0.1 Torr²). Das mit flüssigem Stickstoff ausgefrorene **2** wird im geschlossenen System bei ~0.001 Torr durch vorsichtiges Erwärmen bis auf -70° vom Ausgangsprodukt in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Es muß dabei mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden, denn es ist außerordentlich explosiv.

Durch seine physikalischen Daten läßt sich **2**²⁾ charakterisieren: Nach den ungewöhnlichen Werten der IR-Absorption für die C≡C-Dehnschwingungen beim Monofluoracetylen⁵⁾ (bei 2222/cm) entspricht die zugehörige Bande von **2** bei 2315/cm (Gasphase) den Erwartungen. Charakteristisch ist außerdem im Fluor-Kernresonanzspektrum die chemische Verschiebung des Fluorsignals bei +219 ppm, bezogen auf CCl₃F.

Durch Chloraddition in Dichlormethan läßt sich das instabile **2** bei tiefer Temperatur in das Fluorpentachloräthan überführen. Dadurch ergibt sich gleichzeitig eine Möglichkeit zur ungefähren Ausbeutebestimmung: Berechnet auf umgesetztes **1** bildet sich **2** mit ~30% Ausbeute; die Absolutausbeute liegt etwa bei 10%.

Die thermische Instabilität der meisten Halogenacetylene und besonders von **2** erklärt sich am einfachsten durch den „Elektronegativitätseffekt“. Die Bindung zwischen zwei elektronegativen Partnern wie Halogen und sp-Kohlenstoff führt zu einer Erhöhung der Grundzustandsenergie. Am deutlichsten ist dieser Effekt bei den Fluorkohlenstoffverbindungen, deren Energiegehalt zunimmt in der Reihe⁶⁾



Damit wird die ausgeprägte Bereitschaft der Fluoracetylene verständlich, sich durch Addition und Oligomerisierung (Übergang von sp- zum weniger elektronegativen sp²- und sp³-Kohlenstoff) zu stabilisieren. Innerhalb der Reihe der Fluoracetylene

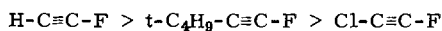
4) H. G. Viehe und M. Reinstein, *Angew. Chem.* **76**, 537 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 506 (1964).

5) 5a) W. Middleton und W. Sharkey, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 803 (1959); 5b) A. Ya Yakubovich, K. M. Smirnov und S. S. Dybov, *Khim. Nauk. i Prom. E* **1959**, 551, C. A. **54**, 7527 (1960); 5c) H. G. Viehe und E. Franchimont, *Chem. Ber.* **95**, 319 (1962); 5d) J. K. Tyler und J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2661 (1963); 5e) J. Dale, Kapitel 1 in H. G. Viehe, *The Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969.

6) 6a) S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, IUPAC Internationales Fluorsymposium, Estes Park, Colorado, USA, Juli 1967; 6b) H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **79**, 744 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 767 (1967); 6c) S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Kapitel 10 in l. c. 5e).

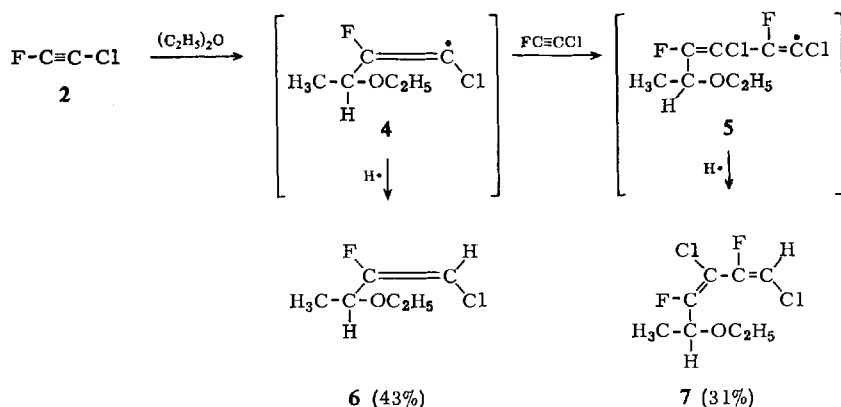
wird die Reaktionsfähigkeit abgestuft durch Elektronegativität und Mesomeriefähigkeit des zweiten Substituenten. Zumindest qualitativ wird somit anschaulich, warum **2** das thermisch instabilste Glied der bisher von uns untersuchten Fluoracetylene ist.

Beobachtete thermische Stabilität:



2

Wie die folgenden Erfahrungen mit **2** sowie analog auch mit **1** zeigen, spielen diese Substituenteneffekte nicht nur für die Reaktivität, sondern auch für die Angriffsrichtung bei Additionen eine entscheidende Rolle. Selbst Diäthyläther addiert an **2** schon bei tiefer Temperatur ohne erkennliche Initiierung anscheinend radikalisch, ähnlich wie an Dichloracetylen⁷⁾, das aber erst beim Bestrahlen oder Erwärmen reagiert:



Die Strukturzuordnung der Ätheraddukte **6** und **7** gelingt durch die Kombination von Elementar- und Spektralanalyse⁸⁾. Die Kernresonanzspektren schließen eine $=\overset{\text{H}}{\text{C}}_{\text{F}}$ -Gruppierung aus⁹⁾. Das Strukturelement $=\overset{\text{H}}{\text{C}}_{\text{F}}$ würde $J_{\text{FH}} \sim 80$ Hz zeigen, die *cis*-Form von $\text{HC}=\text{CF}$ $J_{\text{FH}} \sim 10$ Hz, die *trans*-Form $J_{\text{FH}} \sim 30$ Hz. Tatsächlich werden für **6** und **7** die Kopplungskonstanten 11 und 7.5 Hz gemessen. Für die Hauptprodukte ist damit außer der beobachteten Directioselektivität¹⁰⁾ die *trans*-Addition sichergestellt. Da hierfür sterische Gründe unwahrscheinlich sind, bleibt als einfachste Erklärung, daß durch d-Orbitalresonanz der α -Chloratome die intermediären Radikale **4** und **5** die für die Directiospezifität entscheidende Stabilisierung erfahren: Während

7) J. H. Wotiz, F. Huba und R. Vendley, J. org. Chemistry **26**, 1626 (1961).

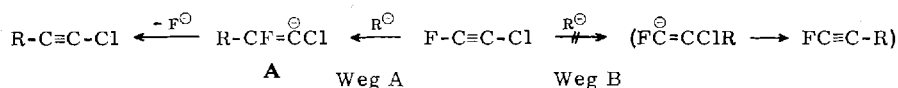
8) Siehe Beschreibung der Versuche.

9) L. M. Jackman, Applications of NMR Spectroscopy in organic Chemistry, S. 86, Pergamon Press 1959.

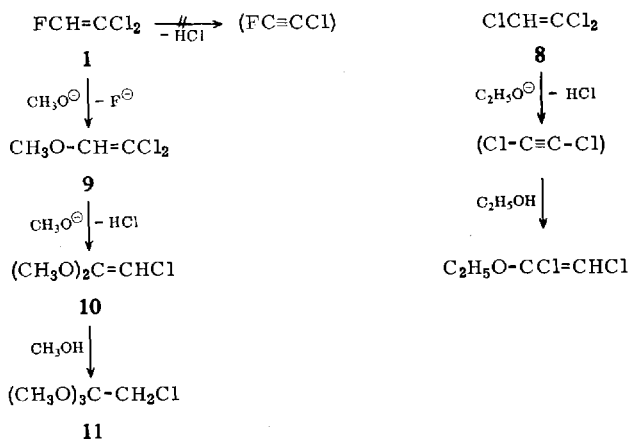
10) Wir benutzen die Begriffe „directiospezifisch“ und „directioselektiv“, um auszudrücken, daß von zwei Möglichkeiten einer Reaktionsrichtung (z. B. bei Additionen an Mehrfachbindungen; bei Cyclisierungen; bei Substitutionen, Protonenabstraktionen etc.) eine ausschließlich oder bevorzugt realisiert wird.

das Fluoratom wie alle Elemente der ersten Periode des Systems ein stabiles Elektronen-octett ausbildet, ist Chlor durch Octetterweiterung zur elektronischen Resonanzstabilisierung befähigt¹¹⁾.

Auch die Richtung der nucleophilen Additionen und Substitutionen (S_{NAE})^{*} bei **1** und **2** sollte durch die Resonanzstabilisierung der intermediären Carbanionen in α -Stellung zum Chlor determiniert sein. Falls die nucleophilen Substitutionen an **2** über solche Carbanionen (oder diesen ähnliche Übergangszustände) verlaufen sollten¹²⁾, so müßten durch die daraus resultierende Fluorsubstitution Chloracetylene entstehen (Weg A) und nicht Fluoracetylene (Weg B), da trotz der größeren Elektronegativität des Fluors nur das Vinylcarbanion A durch das α -Chloratom resonanzstabilisiert wird.



Da uns das Arbeiten mit dem isolierten **2** zu gefährlich erschien, versuchten wir sein chemisches Verhalten durch Abfangreaktionen ausgehend von **1** nachzuweisen, ähnlich wie anstelle des explosiven Dichloracetylens das Trichloräthylen (**8**) als Ausgangsmaterial¹³⁾ eingesetzt wurde.



Aus **1** entsteht mit methanolischem Natriummethylat im Einschlußrohr bei 130° der isolierbare Dichlor-vinyläther **9** in Analogie zu einer Reaktion, die schon

^{*}) S_{NAE} = Nucleophile Substitution über eine Folge von Addition und Eliminierung.

11) J. Hine, *Reaktivität und Mechanismus in der Organischen Chemie*, S. 215, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1960; J. Hine, L. G. Mahone und C. L. Liotta, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5911 (1967); C. G. Krespan, *J. org. Chemistry* **34**, 42 (1969).

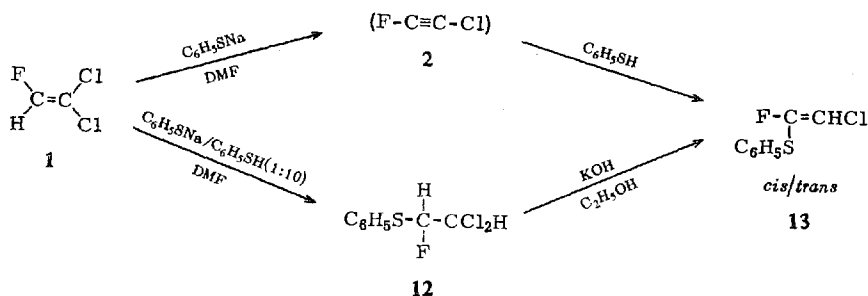
12) Über die anderen a priori möglichen Mechanismen wird weiter unten berichtet: H. G. Viehe und S. Y. Delavarenne, *Chem. Ber.* **103**, 1216 (1970), übernächste Mitteil.

13) W. E. Truce und R. Kassinger, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1916 (1958); F. Montanari und A. Negrini, *Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna* **14**, 68 (1956); H. Crompton und P. L. Vanderstichele, *J. chem. Soc.* **117**, 691 (1920).

Swarts¹⁴⁾ mit äthanolischem Ätzkali durchführte. Durch weitere Reaktion in THF mit Methylat bilden sich aus **9** das schon bekannte Chlorketenacetal **10**¹⁵⁾ und der Orthoester **11**.

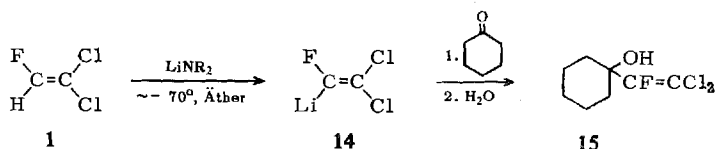
Demnach reagiert **1** im Gegensatz zu **8** im ersten Reaktionsschritt nicht durch Eliminierung, sondern unter Addition. **1** ist also entweder so viel elektrophiler als **8**, daß die HCl-Abspaltung aus **1** nicht mit der Addition konkurrieren kann, oder die HCl-Abspaltung ist wegen der -- verglichen mit **8** -- geringeren Acidität von **1**¹⁶⁾ erschwert. Weiter unten wird gezeigt, daß die thermische Stabilität des Lithiumderivates von **1** viel größer ist als die des Derivates von **8** und das wahrscheinlich, weil **2** offenbar energiereicher ist als Dichloracetylen. Auch das weist auf die relative Schwierigkeit hin, aus **1** HCl zu eliminieren^{6a)}.

Auch die Reaktion von **1** mit Thiophenolat in DMF scheint über eine Additions-Eliminierungsfolge zu verlaufen, obwohl nicht mit Sicherheit der Weg über **2** durch Eliminierung und Addition ausgeschlossen werden kann:



Während man nämlich unter aprotischen Bedingungen nicht das aus der Addition an **1** entstandene 1-Fluor-2,2-dichlor-1-phenylmercapto-äthan (**12**) isolieren kann, bildet sich dieses in Gegenwart von Thiophenol mit 75proz. Ausbeute. Mit alkoholischem Kaliumhydroxid wird HCl abgespalten, und es entsteht wieder ein *cis/trans*-Gemisch **13**, dessen Oxydation mit Wasserstoffperoxid die entsprechenden Sulfone bildet.

Lithiumdiäthylamid deprotoniert **1** bei -78° in Äther zum 1-Fluor-2,2-dichlor-vinyllithium (**14**), das glatt mit Cyclohexanon unter Bildung von **15** abgefangen wird:



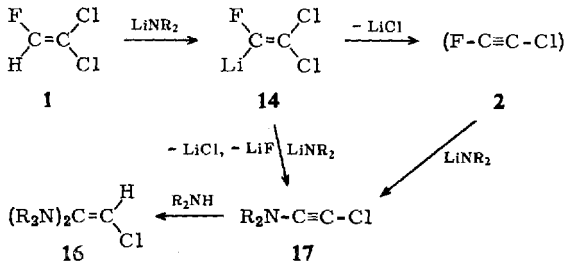
Über ähnliche Reaktionen sowie über die chemischen Eigenschaften von **14** und über seine größere thermische Stabilität in Äther bei -80° , verglichen mit Trichlor-

¹⁴⁾ F. Swarts, Mém. Acad. Royale de Belgique **61**, 44 (1901).

¹⁵⁾ S. M. McElvain und M. J. Curry, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3781 (1948).

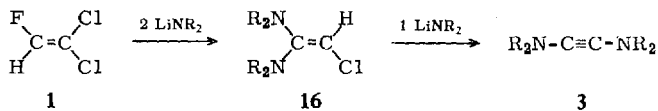
¹⁶⁾ R. Daloz, G. Chiurdoglu und H. G. Viehe, IUPAC Internationales Fluorsymposium, Moskau, Juli 1969.

vinyllithium¹⁷⁾, wurde inzwischen von anderer Seite¹⁸⁾ berichtet; weitere Mitteilungen sollen folgen^{6a)}. Verwendet man zwei Moläquiv. Lithiumdiäthylamid, so reagiert **14** weiter zum bekannten Chlorketen-aminal **16** als Hauptprodukt. Wieder läßt sich zwischen zwei Reaktionswegen nicht entscheiden: Entweder erfolgt am Carbenoid **14** die nucleophile Fluorsubstitution mit anschließender LiCl-Eliminierung zum Chlorinamin **17**¹⁹⁾, oder aber **2** wird gebildet und daraus entsteht **17**, welches directionsspezifisch das bei dem Schritt **1** → **14** gebildete sekundäre Amin anlagert.



Beim Arbeiten mit zwei Moläquiv. Lithiumamid ist die Bildung von sekundärem Amin, welches sich an **17** unter Bildung von **16** anlagert, unvermeidbar. Die Isolierung des Chlorinamins **17** gelang, als für den Schritt **1** → **14** statt des Lithiumamids Butyllithium eingesetzt wurde^{6a)}. Bei anschließender Verwendung von Lithiummethylanilid ließ sich die Reaktion tatsächlich bei **17** anhalten: 20% *N*-Methyl-*N*-Phenylchlorinamin **17** waren gaschromatographisch und destillativ das einzige definierte Reaktionsprodukt¹⁹⁾. **17** läßt sich leicht durch sein IR-Spektrum mit C≡C-Dehnschwingung bei 2174/cm sowie sein Kernresonanzspektrum erkennen. Erwartungsgemäß liefert die Hydrolyse das zugehörige Chloracetamid-Derivat.

Mit der Bildung von **16** war ein neues Problem aufgetreten: Wenn bei unserer oben erwähnten In-diamin-Synthese⁴⁾ aus **1** mit drei Mol LiNR₂ das Chlorketenaminal **16** als Zwischenprodukt entsteht, so bleibt die einzige denkbare Folgerung, daß aus **16** mit dem dritten Mol Amid die In-diamine **3** durch eine Folge von Eliminierung und Umlagerung gebildet werden²⁰⁾. Die nachstehende Veröffentlichung bestätigt diese Annahme:



Für wertvolle Diskussionen danken wir den Herren Dr. A. Halleux und Dipl.-Ing. R. Merényi.

17) G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 686 (1966).

18) F. G. Drakesmith, O. J. Stewart und P. Tarrant, J. org. Chemistry **33**, 280 (1968); F. G. Drakesmith, R. D. Richardson, O. J. Stewart und P. Tarrant, J. org. Chemistry **33**, 286 (1968).

19) Chlorinamine haben schon vor uns dargestellt: J. Ficini, Privatmitteilung; Yo Yo Tsmur und V. I. Ivanik, Zhur. obshei Khim **33**, 1697 (1963), C. A. **59**, 11227 (1963).

20) S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Chem. Ber. **103**, 1209 (1970), nachstehend.

Beschreibung der Versuche *)

Mitbearbeitet von *Edgard Franchimont* und *Michael Reinstein*

Fluorchloracetylen (2) (Vorsicht! Explosionsgefahr!): Ein waagerechtes Pyrexglasrohr 125×5 cm wurde in ganzer Länge halb mit *Kaliumhydroxid*-Stücken gefüllt, die durch Zerstoßen einer frischen Schmelze im Nickeltiegel bereitet wurden. An einem Ende des Rohrs wurde ein Zueihalskolben angeschlossen, an dem anderen eine Kühlfalle, mit einer Ölpumpe verbunden. Durch mehrfaches Spülen mit reinem Stickstoff und anschließendes Auspumpen des langsam elektrisch auf 125° geheizten Rohres wurde Sauerstoff entfernt, der selbst in Spuren **2** entflammen und explodieren läßt. In den Zueihalskolben wurden 2.30 g (0.02 Mol) *2-Fluor-1.1-dichlor-äthylene (1)*^{14,21} gebracht. Zuerst wurde **1** mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, dann bei 0.1 Torr in ein Aceton/Trockeneisbad getaucht, so daß alles **1** in etwa 4 Stdn. durch das Rohr in die Falle mit flüssigem Stickstoff destillieren konnte. Der Falleninhalte ließ sich in rückständiges unumgesetztes **1** und ein in eine auf -200° gekühlte Falle abdestillierendes 70proz. Gemisch von **2** und **1** trennen, indem bei 0.001 Torr während 15 Min. mit einem Aceton/Trockeneisbad erwärmt wurde. Proben von reinem gasförmigen **2** ließen sich für die Spektren durch wiederholtes Fraktionieren gewinnen. Dabei sollten Drucke über 100 Torr wegen der Explosionsgefahr vermieden werden!

Die gaschromatograph. Analyse wurde unter folgenden Standard-Bedingungen durchgeführt: Kolonne 90 cm, \varnothing 6 mm, 30% Silicon-Mischung L 45-W 98 (Union Carbide Chemicals) $1/1$ über Chromosorb W 60/80 HMDS, 35 ccm Helium/Min., Einspritztemp. 175° , Anfangstemp. 75° , Programm $16^\circ/\text{Min}$.

Für die präparativen gaschromatograph. Trennungen wurde Autoprep Varian Modell 700 benutzt; Glassäule, 10 mm Außendurchmesser und 3 m Länge; Chromosorb G 45/60 mit 20% (Gewicht) Fluorsilikon QF 1.

Im Durchschnitt ließen sich etwa 1.5 g unumgesetztes **1** wiedergewinnen. Die Ausbeuten wurden durch Überführung in Fluorpentachloräthan geschätzt (siehe unten): Berechnet auf verbrauchtes **1** $\sim 30\%$, Absolutausb. $\sim 10\%$. Systemat. Versuche zeigten, daß Temperaturänderung und höhere Destillationsgeschwindigkeit die Ausb. herabsetzen: Bei niedrigerer Temp. sank der Umsatz, bei höherer Temp. bildeten sich Zersetzungsprodukte im Rohr sowie mit Acetylen verunreinigtes **2**.

IR von **2** (7.5 cm lange Gaszelle bei ~ 25 Torr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2315 (4.32μ), $\nu_{\text{C}-\text{F}}$ (Dublett) 1205 (8.3μ) und 1194/cm (8.37μ).

^{19}F -NMR (-80° , 56.4 MHz, CCl_3F -Lösung als Standard): δ 219 ppm.

Bis-diäthylamino-acetylen (3, R = C₂H₅): Zur Suspension von 0.2 Mol *Lithiumdiäthylamid* (aus 14.6 g *Diäthylamin* und 91 ccm 2.2*m* *Methylithium*-Ätherlösung) wurde bei -78° unter Rühren und N₂-Atmosphäre eine Lösung von 6.9 g (0.06 Mol) *2-Fluor-1.1-dichlor-äthylene (1)*^{14,21} in 25 ccm Äther getropft. Nach etwa 3stdg. Erwärmen bis auf Raumtemp. wurde zunächst der Äther abgezogen und dann direkt von den Salzen destilliert: Sdp.₁₆ 86° , 5.75 g (57%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65 Gef. C 71.39 H 11.37 N 17.02

*) Für die Ausführung der Analysen danken wir Fräulein *D. Graf*, Herrn *F. E. Goes* und Herrn *W. Matthys*, für die Aufnahme der IR-Spektren Fräulein *C. Moons* und Fräulein *C. de Meeus*, für die NMR-Spektren Herrn *M. Lienart* und für die gaschromatographische Analyse den Herren Dr. *C. Moussebois* und *D. R. Houquet*. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, gemessen. Die ^{19}F -NMR-Spektren (bei 56.4 MHz) und die ^1H -NMR-Spektren (bei 60 MHz) wurden mit dem Gerät DA 60 gemessen, innerer Standard CFCl_3 und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

²¹) *A. L. Henne* und *E. C. Ladd*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 402 (1936).

NMR (C_6D_6): δ 1.10 ppm (t), 2.82 ppm (q).

IR (Film): Keine Absorption im Acetylenbereich zwischen 2000 und 2500/cm.

Die Hydrolyse gelang durch 5stdg. Rückflußerhitzen von 1.0 g **3**, $R = C_2H_5$, in 5 ccm 2*n* HCl. Man neutralisierte mit Natriumcarbonat, schüttelte mit Chloroform aus, wusch mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte: Sdp.₁₅ 119--120°; 0.75 g (67%) 2-Diäthylamino-*N,N*-diäthyl-acetamid.

$C_{10}H_{22}N_2O$ (186.3) Ber. C 64.47 H 11.37 N 15.04 Gef. C 64.39 H 11.68 N 15.33

Chloranlagerung an 2: Das Reaktionsgemisch aus obiger Dehydrochlorierung von 2.00 g (0.018 Mol) **1** wurde in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte und mit 2.20 g (0.03 Mol) Chlor in 10 ccm Dichlormethan beschickte Falle geleitet. Danach ersetzte man vorsichtig das Kühlmittel durch ein Aceton/Trockeneisbad und ließ explosionsgeschützt über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen. Unter Stickstoffatmosphäre wurde geöffnet und die Produktzusammensetzung gaschromatographisch ermittelt. 2-Fluor-1.1.1.2-tetrachlor-äthan (Sdp.₇₆₀ 117°)²¹ und Fluor-pentachloräthan (Sdp.₇₆₀ 137--139°)²² wurden durch präp. Gaschromatographie isoliert. Bei 3 Versuchen lag die Durchschnittsausb. an letzterem bei 9.7%.

Zur chemischen Charakterisierung des Fluor-pentachloräthans wurde dieses mit Zinkpulver²³ in 70proz. Ausb. in das Fluortrichloräthylen übergeführt²¹, das mit dem Dehydrochlorierungsprodukt des obigen Fluortetrachloräthans²¹ identisch war.

Diäthyläther-Addition an 2: Wie oben angegeben, wurde aus 11.50 g **1** in 10 Passagen **2** dargestellt und in dieselbe mit 10 ccm Diäthyläther beschickte Kühlfalle (Kühlmittel: flüss. Stickstoff) geleitet. Durch langsames Erwärmen erreichte man in 5 Stdn. Raumtemp. Die gaschromatograph. Analyse zeigte nacheinander 5 Produkte in folgenden relativen Anteilen: 43, 11, 31, 6 und 9%; Retentionszeiten 1; 1.3; 2.7; 3.1 und 4.5 Min. Die beiden ersten Produkte lagen dicht beieinander, die später desorbierenden drei folgenden auch. Die präparative Auftrennung wurde zunächst gruppenweise vorgenommen:

„Monoaddukte“ $C_6H_{10}ClFO$ (152.5) Ber. C 47.23 H 6.60 Cl 23.23
Gef. C 47.42 H 6.66 Cl 23.40

„Diaddukte“ $C_8H_{10}Cl_2F_2O$ (231.1) Ber. C 41.59 H 4.36 Cl 30.70
Gef. C 41.42 H 4.32 Cl 30.65

Danach wurden von jeder Gruppe die Hauptprodukte abgetrennt und auf Grund der folgenden NMR-Spektren zugeordnet: „Produkt 43%“ = 2-Fluor-1-chlor-3-äthoxy-buten-(1) (**6**), „Produkt 31%“ = 2,4-Difluor-1,3-dichlor-5-äthoxy-hexadien-(1,3) (**7**).

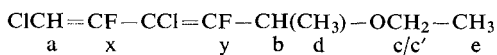
NMR (C_6D_6): ClCH = CF - CH(CH₃) - OCH₂ - CH₃ (**6**)

| Protonen | | δ (ppm) | Multiplizität |
|----------|---------|----------------|---------------|
| -typ | -anzahl | | |
| a | 1 | 5.94 | 2 |
| b | 1 | 4.52 | 2 × 4 |
| c | 1 | 3.47 | 4 |
| c' | 1 | 3.42 | 4 |
| d | 3 | 1.28 | 2 |
| e | 3 | 1.15 | 3 |

$J_{Ha,F} = 11$ Hz, $J_{Hb,F} = 26.5$ Hz

²²) E. G. Loche, W. R. Brode und A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1936 (1934).

²³) H. S. Booth, P. E. Burchfield, E. M. Bixby und J. B. McKelvey, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2231 (1933).



| Protonen | | δ (ppm) | Multiplizität |
|----------|---------|----------------|---------------|
| -typ | -anzahl | | |
| a | 1 | 6.18 | 2×2 |
| b | 1 | 4.59 | 2×4 |
| c | 1 | 3.53 | 4 |
| c' | 1 | 3.47 | 4 |
| d | 3 | 1.36 | 2 |
| e | 3 | 1.30 | 3 |

$$J_{\text{H}_a, \text{F}_x} = 7.5 \text{ Hz}, J_{\text{H}_a, \text{F}_y} = \sim 1 \text{ Hz}$$

1,1-Dichlor-2-methoxy-äthylen (**9**): Eine Lösung von 11.4 g (0.1 Mol) **1** und 0.1 Mol frisch bereitetem *Natriummethylat* in 30 ccm absol. Methanol wurde im Druckrohr, entsprechend einer analogen Reaktion von Swarts¹⁴⁾, während 15 Stdn. auf 130° erwärmt. Danach wurde im Rotationsverdampfer unter Vak. eingeeengt und mit 50 ccm Wasser versetzt. Nach Aufnehmen in Äther und Trocknen mit Magnesiumsulfat destillierten 7.5 g farblose Flüssigkeit bei Sdp.₄₀ 80–82°, Ausb. 60%. Das Produkt war identisch mit einem Vergleichspräparat¹⁵⁾.

1-Chlor-2,2-dimethoxy-äthylen (**10**): Eine Versuchsreihe mit veränderlicher Reaktionszeit und wechselndem Verhältnis von *Natriummethylat* zu **9** wurde mit jeweils 1.65 g (0.013 Mol) **9** in je 5 ccm absol. Tetrahydrofuran in Druckrohren bei 130° angesetzt. Nach dem Abkühlen der Rohre wurde geöffnet, von Salzen befreit und eingedampft. Neben noch unumgesetztem **9** fand man **10** und sein Methanol-Addukt, das *1-Chlor-2,2,2-trimethoxy-äthan* (**11**), die durch präp. Gaschromatographie isoliert und durch Analysen bzw. Vergleichspräparate¹⁵⁾ charakterisiert wurden.

10: C₄H₇ClO₂ (122.6) Ber. C 39.22 H 5.76 O 26.13 Gef. C 39.59 H 5.89 O 26.04

Versuchsreihe: Umsetzung von **9** mit *Methylat* bei 130°

| Nr. | Reaktionszeit (Min.) | Verhältnis 9 /NaOCH ₃ | Relative Peakflächen | | |
|-----|----------------------|---|----------------------|-------------|-------------|
| | | | % 9 | % 10 | % 11 |
| 1 | 60 | 1 : 1 | 70 | 20 | 10 |
| 2 | 60 | 1 : 2 | 40 | 50 | 10 |
| 3 | 60 | 1 : 3 | 25 | 65 | 10 |
| 4 | 180 | 1 : 1 | 70 | 15 | 15 |
| 5 | 180 | 1 : 2 | 30 | 55 | 15 |
| 6 | 180 | 1 : 3 | 20 | 50 | 30 |

cis- und trans-1-Fluor-2-chlor-1-phenylmercapto-äthylen (**13**): Man löste in 50 ccm absol. Methanol 3.7 g (0.16 g-Atom) *Natrium* und fügte dazu 17.6 g (0.16 Mol) *Thiophenol* in 100 ccm DMF. Nach Verdampfen des Methanols i. Vak. bei 40° Badtemp.²⁴⁾ tropfte man unter Stickstoff bei Raumtemp. diese Lösung unter Rühren zu 18.5 g (0.16 Mol) *2-Fluor-1,1-dichlor-äthylen* (**1**) in 50 ccm DMF. Die Reaktion ist exotherm. Nach beendeter Zugabe ließ man noch 4 Stdn. bei Raumtemp. reagieren und goß dann in Eiswasser. Nach 3 maligem Waschen

²⁴⁾ J. Normant, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1885.

mit je 50 ccm Äther wurden die vereinigten organischen Phasen mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert: Sdp.₁₀ 100–103°, Ausb. 70% **13**.

C₈H₆ClFS (188.7) Ber. C 50.97 H 3.21 Cl 18.81 S 17.02

Gef. C 51.29 H 3.44 Cl 18.89 S 17.12

NMR (CCl₃F): H und F *cis* Anteil 43%, $J_{\text{HF}} = 6.25$ Hz, H und F *trans* Anteil 57%, $J_{\text{HF}} = 18$ Hz.

1-Fluor-2-chlor-1-phenylsulfon-äthylen: Zu 5.0 g (26.5 mMol) **13** in 30 ccm Eisessig tropfte man 30 ccm 35proz. Wasserstoffperoxid und kochte 30 Min. unter Rückfluß. Danach gab man in 100 ccm Wasser und ließ einige Stdn. stehen. Es schieden sich Kristalle ab, die durch Extraktion (4 mal) mit Äther abgetrennt wurden. Die Ätherphase wurde mit Hydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft: 3.8 g (65%) des Sulfongemisches.

C₈H₆ClFO₂S (220.6) Ber. C 43.56 H 2.75 S 14.54 Gef. C 43.63 H 2.87 S 14.47

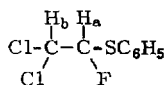
Das *trans*-Isomere kristallisiert aus: 2.5 g (42%), Schmp. 70–71°.

NMR (CDCl₃): δ 6.65 ppm (d) ($J_{\text{HF}} = 20.2$ Hz). – ¹⁹F-NMR (CCl₃F): δ 121.6 ppm (d) ($J_{\text{HF}} = 20$ Hz).

1-Fluor-2,2-dichlor-1-phenylmercapto-äthan (12): Man verfährt zur Darstellung des Natrium-thiophenolats, wie für **13** angegeben, aber unter Verwendung der folgenden Mengen: 25 ccm Methanol, 50 ccm DMF, 8.9 g (80 mMol) Thiophenol und 0.2 g (8 mg-Atom) Natrium. Die nach dem Verdampfen des Methanols hinterbleibende Lösung wurde bei 0° unter Rühren zu 9.15 g (80 mMol) **1** in 25 ccm DMF gegeben. Nach 4 Stdn. bei 0° wurde auf Eis gegossen, 3mal mit je 50 ccm Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen erhielt man 15 g eines hellgelben Öls, dessen qualitative gaschromatograph. Analyse zu 90% ein Hauptprodukt anzeigte. Nach präp. Gaschromatographie Ausb. 75% **12**.

C₈H₇Cl₂FS (225.1) Ber. C 42.66 H 3.14 S 14.24

Gef. C 43.02 H 2.92 S 14.66 Mol.-Gew. 227 (osmometr. in Benzol)



NMR (C₆D₆): δ 6.35–7.3 ppm (m), 5.38 ppm (H_a), 5.31 ppm (H_b), System ABX ($J_{\text{HaF}} = 51.2$, $J_{\text{HbF}} = 9.3$, $J_{\text{HaHb}} = 4.0$ Hz). – ¹⁹F-NMR (CCl₃F): δ 148.8 ppm.

HCl-Abspaltung aus 12: Zu 10 ccm einer 1 *m* äthanol. KOH gab man 1.12 g (5.0 mMol) **12** und erwärmte 30 Min. unter Rückfluß. Danach zog man i. Wasserstrahlvak. Alkohol ab, nahm mit 50 ccm Wasser auf und extrahierte 3 mal mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Die erhaltene Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft: 0.89 g farbloses Öl, dessen Gaschromatogramm außer dem *cis/trans*-Gemisch (45 : 55) **13** noch 10% Ausgangsmaterial anzeigte. **13** wurde außerdem in diesem Gemisch durch sein oben beschriebenes NMR-Spektrum charakterisiert. Ber. Ausb. ~80%.

1-Fluor-2,2-dichlor-vinyl-lithium (14) und *1-Hydroxy-1-[1-fluor-2,2-dichlor-vinyl]-cyclohexan (15)*: Bei –78° wurde unter Stickstoff und Rühren eine äther. Lösung von 25 mMol Lithium-diäthylamid (siehe bei **3**, R = C₂H₅) während 10 Min. zu 2.87 g (0.025 Mol) **1** in 50 ccm Äther gegeben. Direkt anschließend setzte man 2.45 g (0.025 Mol) Cyclohexanon in 30 ccm Äther zu. Nach Auftauen während 3 Stdn. wurde mit Eis versetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert,

nach 3 maligem Ausschütteln mit jeweils 50 ccm Äther gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Als Rückstand fielen 4.3 g (80%) reines **15** an, Sdp._{0.01} 67–70°.

C₈H₁₁Cl₂FO (213.1) Ber. C 45.10 H 5.21 Gef. C 45.03 H 5.48

Chlor-[N-methyl-anilino]-acetylen (17, NR₂ = N(CH₃)C₆H₅): Zu 2.28 g **1** (20 mMol) in 30 ccm Äther wurden in 15 Min. bei –78° unter Stickstoff und Rühren nacheinander gegeben: 8 ccm 2.5*m* Butyllithium in Hexan und 10 ccm Lithiummethylanilid (aus 2.14 g *Methylanilin* und der äquiv. Menge Butyllithium-Hexanlösung). Nach dem Aufwärmen in 1 Stde. auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand direkt im Kugelrohr destilliert: 0.66 g (20%), Sdp._{0.01} 100–110°.

IR (Film): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2174/cm (4.6 μ).

Die Hydrolyse mit verd. *Salzsäure* ergab reines *N-Methyl-N-phenyl-chloracetamid*, dessen physikal. Daten mit Lit.-Angaben übereinstimmen²⁵⁾.

²⁵⁾ C. A. Bischoff, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2125 (1901).

[264/67]