

Notizen

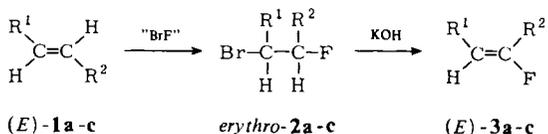
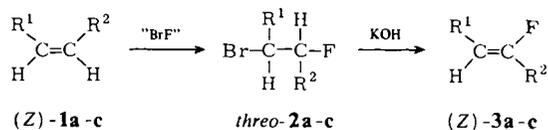
Stereospezifische Darstellung der (*Z*)- bzw. (*E*)-Isomeren von einigen VinylfluoridenGernot Boche*^{*)} und Uwe FährmannInstitut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 6. Mai 1981

Stereospecific Preparation of (*Z*)- and (*E*)-Isomers, Respectively, of Some Vinyl Fluorides

By means of the addition of "BrF", prepared in situ from *N*-bromosuccinimide and the hydrogen fluoride-pyridine complex⁵⁾, to the isomeric olefins (*Z*)- and (*E*)-**1a-c** and elimination of hydrogen bromide from the resulting *threo*- and *erythro*-bromofluorides **2a-c** by KOH^{2,9)}, the (*Z*)- and (*E*)-vinyl fluorides **3a-c** are obtained in a stereospecific manner.

Die regio- und stereospezifische Einführung eines Fluoratoms in organische Verbindungen ist mit Hilfe von elementarem Fluor, Fluorwasserstoff oder Silberfluorid nur selten bzw. schwierig zu bewerkstelligen¹⁾. Nachdem jedoch die Reaktion von „BrF“, in situ bereitet aus *N*-Bromsuccinimid (NBS) und dem bequem handhabbaren Pyridin-HF-Komplex⁵⁾, mit Olefinen im allgemeinen eine *trans*-Addition darstellt⁵⁻⁸⁾, die im



	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
c	CH(CH ₃) ₂	CH ₃

^{)} Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

Sinne von *Markownikow* verläuft^{2,5,8)}, und die HHal-Abspaltung aus vicinalen Dihalogenalkanen antiperiplanar stattfinden sollte⁹⁾, untersuchten wir die formulierten Umsetzungen im Hinblick auf ihre Stereochemie.

Die Br-F-Addukte *threo*- und *erythro*-2a–c

Umsetzung der stereoisomeren Olefine (*Z*)- bzw. (*E*)-1a–c mit der äquivalenten Menge *N*-Bromsuccinimid in einem Gemisch aus Ether und dem Pyridin-HF-Komplex lieferte *threo*- bzw. *erythro*-2a–c. Tab. 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tab. 1. Siedepunkte, Ausbeuten und ¹H-NMR-Daten von *threo*- und *erythro*-2a–c

	Sdp. (°C/Torr)	Ausb. (%)	¹ H-NMR (δ [ppm], CCl ₄ , J[Hz])
<i>threo</i> -2a	37–38/50	46	Lit. ⁷⁾
<i>erythro</i> -2a	37–38/50	43	Lit. ⁷⁾
<i>threo</i> -2b	40/12	58	1.05 (mc, 6H, H ¹ + H ⁶) 1.8 (mc, 4H, H ² + H ⁵) ≈ 3.8 (mc, 1H, H ³) ≈ 4.3 (mc, 1H, H ⁴)
<i>erythro</i> -2b	33/12	60	1.00 (t, 3H, CH ₃) 1.05 (t, 3H, CH ₃) ≈ 1.8 (mc, 4H, H ² + H ⁵) ≈ 3.9 (mc, 1H, H ³) ≈ 4.3 (1H, H ⁴ , ² J _{HF} = 46)
<i>threo</i> -2c	59/17	60	1.03 (verbr. d, 6H, H ⁵ + H ⁶) 1.40 (dd, 3H, H ¹ , ³ J _{HF} = 23) ≈ 2.0 (mc, 1H, H ⁴) 3.73 (ddd, 1H, H ³ , ³ J _{HF} = 22) 4.68 (ddq, 1H, H ² , ² J _{HF} = 47)
<i>erythro</i> -2c	55/35	62	0.96 (d, 3H, CH ₃) 1.03 (d, 3H, CH ₃) 1.53 (dd, 3H, H ⁶ , ³ J _{HF} = 24) ≈ 2.1 (mc, 1H, H ⁴) 3.87 (ddd, 1H, H ³ , ³ J _{HF} = 5) 4.70 (ddq, 1H, H ² , ² J _{HF} = 47)

Die stereochemische Zuordnung zur *threo*- und *erythro*-Reihe gelang jeweils mit Hilfe derjenigen ³J_{HH}- und ³J_{HF}-Kopplungen, die sich über die beiden benachbarten chiralen Kohlenstoffatome hinweg erstrecken. So wurde festgestellt, daß ³J_{HH} *erythro* stets größer als ³J_{HH} *threo* und ³J_{HF} *erythro* stets kleiner als ³J_{HF} *threo* ist^{10,11)}. Das trifft auch bei 2a (³J_{HH} *erythro* = 6 Hz, *threo* = 4 Hz) und 2c (³J_{HH} *erythro* = 9 Hz, *threo* = 4.5 Hz; ³J_{HF} *erythro* = 5 Hz, *threo* = 22 Hz) zu. Bei 2b können diese Kopplungen den Spektren nicht entnommen werden. Man ist somit auf den Analogieschluß angewiesen, der durch die „richtigen“ Fluorolefine 3b nach der HBr-Eliminierung bestätigt wird, s. u. Ebenfalls den ¹H-NMR-Spektren zufolge werden 2a–c mit einer Stereoselektivität >98% gebildet. Eine gaschromatographische Analyse im Falle von *threo*- und *erythro*-2a führte zu einer Stereoselektivität von >99.5%. 2c liefert außerdem eine Bestätigung für die auch früher^{2,5,8)} beobachtete Regioselektivität.

Die Fluorolefine (*Z*)- und (*E*)-**3a–c**

Die Dehydrobromierung von **2a–c** folgt der von *Eckes* und *Hanack*²⁾ beschriebenen. Man tropfte dabei **2a–c** zu einer auf 90–100°C erwärmten Lösung von Kaliumhydroxid in Ethylenglycol und fing die Fluorolefine in einer gekühlten Vorlage auf (Tab. 2).

Tab. 2. Siedepunkte, Ausbeuten und ¹H-NMR-Daten der Fluorolefine **3a–c**

	Sdp. (°C/Torr)	Ausb. (%)	¹ H-NMR (δ [ppm], CCl ₄ , J[Hz])
(<i>Z</i>)- 3a	26–27/725	68	1.50 (verbr. d, 3H, H ⁴) 1.80 (verbr. d, 3H, H ¹ , ³ J _{HF} = 16) 4.43 (dq, 1H, H ³ , ³ J _{HF} = 36)
(<i>E</i>)- 3a	28–30/725	65	1.50 (mc, 3H, H ⁴) 1.80 (verbr. d, 3H, H ¹ , ³ J _{HF} = 17) 4.96 (dq, 1H, H ³ , ³ J _{HF} = 21)
(<i>Z</i>)- 3b	69–70/725	50	0.94 (t, 3H) 1.03 (t, 3H) ≈ 2.0 (mc, 4H, H ² + H ⁵) 4.38 (dt, 1H, H ⁴ , ³ J _{HF} = 36.5)
(<i>E</i>)- 3b	72–75/725	50	0.96 (t, 3H) 1.06 (t, 3H) ≈ 2.0 (mc, 4H, H ² + H ⁵) 4.86 (dt, 1H, H ⁴ , ³ J _{HF} = 21)
(<i>Z</i>)- 3c	64–66/725	45	0.93 (d, 6H, H ⁵ + H ⁶) 1.82 (d, 3H, H ¹ , ³ J _{HF} = 16) ≈ 2.7 (mc, 1H, H ⁴) 4.28 (dd, 1H, H ³ , ³ J _{HF} = 37)
(<i>E</i>)- 3c	68–70/725	40	0.94 (d, 6H, H ⁵ + H ⁶) 1.84 (d, 3H, H ¹ , ³ J _{HF} = 17.5) ≈ 2.2 (mc, 1H, H ⁴) 4.78 (dd, 1H, H ³ , ³ J _{HF} = 21)

Die stereochemische Zuordnung erfolgte eindeutig mit Hilfe der ³J_{HF}-Kopplungen über die Doppelbindungen^{10,11)}. Die ebenfalls ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenreinheit beträgt >98%. Die Fluorbutene **3a** sind besonders flüchtig, und bei (*E*)-**3b** und (*E*)-**3c** ist die Tendenz zur Polymerisation stark ausgeprägt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Spektrometer A-60 der Fa. Varian Associates, δ-Werte, bezogen auf δ = 0 für Tetramethylsilan (TMS); verbr. d = verbreitertes Dublett, mc = bei ... zentriertes Multipllett. – Massenspektren: Spektrometer der Fa. Ass. Electrical Industries. – Gaschromatographie: Aerograph Series 1400, ausgerüstet für Kapillargaschromatographie, Fa. Varian Associates. Kapillare: Außendurchmesser 0.73–0.78 mm; Innendurchmesser 0.21–0.24 mm; Länge 40–120 mm; Beschichtung 30proz. Lösung von Silbernitrat in wasserfreiem Glycerin.

Herstellung der BrF-Addukte 2a – c

Allgemeine Vorschrift: 12.5 g (70.2 mmol) *N*-Bromsuccinimid (Merck) wurden in einer 250-ml-Polyethylen-Weithalsflasche zu 80 ml absol. Ether gegeben. Unter Eiskühlung und starkem Rühren fügte man langsam ca. 45 ml (\pm ca. 1.8 mol HF) Fluorwasserstoff-Pyridin-Komplex (70% HF; Aldrich) zu. Es resultierte eine gelbe Lösung. Nach 15 min Rühren tropfte man 60 mmol (leichter Unterschuß gegenüber NBS) des in 10 ml absol. Ether aufgenommenen Olefins langsam bei konstant 5 °C zu. Anschließend wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt.

Im Falle von (*E*)- und (*Z*)-2-Buten kondensierte man die erforderliche Menge Olefin zunächst in einen auf –20 °C gekühlten Tropftrichter; nun tropfte man das Olefin durch ein Glasrohr, das in die Reaktionslösung tauchte und über ein Schliffstück an den Tropftrichterauslauf angesetzt war, langsam zu der auf –15 °C gehaltenen Bromfluorierungsmischung. Anschließend rührte man 3 h bei –5 °C.

Bei beiden Varianten goß man zur Aufarbeitung das klare gelbe Reaktionsgemisch vorsichtig in eine mit 150 ml Ether überschichtete Lösung von 150 g Kaliumcarbonat in 500 ml Eis/Wasser. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether gewaschen; zur Entfernung von Pyridin schüttelte man die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 50 ml 2 *N* HCl, anschließend mit 2 × 50 ml kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit 50 ml Wasser aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether abgezogen und das Rohprodukt über eine 10-cm-Vigreuxkolonne unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen fraktioniert.

threo-2-Brom-3-fluorbutan (*threo*-2a) aus (*Z*)-2-Buten ((*Z*)-1a).

erythro-2-Brom-3-fluorbutan (*erythro*-2a) aus (*E*)-2-Buten ((*E*)-1a).

C_4H_8BrF (155.0) Ber. C 30.99 H 5.20 *threo*: Gef. C 31.39 H 5.26
erythro: Gef. C 30.85 H 5.25

threo-3-Brom-4-fluorhexan (*threo*-2b) aus (*Z*)-3-Hexen ((*Z*)-1b).

erythro-3-Brom-4-fluorhexan (*erythro*-2b) aus (*E*)-3-Hexen ((*E*)-1b).

$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61 *threo*: Gef. C 39.63 H 6.63
erythro: Gef. C 39.79 H 6.58

threo-3-Brom-2-fluor-4-methylpentan (*threo*-2c) aus (*Z*)-4-Methyl-2-penten ((*Z*)-1c).

erythro-3-Brom-2-fluor-4-methylpentan (*erythro*-2c) aus (*E*)-4-Methyl-2-penten ((*E*)-1c).

$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61 *threo*: Gef. C 39.63 H 6.78
erythro: Gef. C 39.46 H 6.77

Herstellung der Fluorolefine 3a – c

Allgemeine Vorschrift: 5.61 g (100 mmol) Kaliumhydroxid löste man bei 90 – 100 °C in 30 ml Ethylenglycol und ließ dann langsam 30.0 mmol eines der Bromfluoride 2a – c zutropfen, worauf das entstehende Vinylfluorid und etwas Wasser in die mit Eis/Kochsalz gekühlte Vorlage übergingen. Das Rohprodukt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 10-cm-Vigreuxkolonne rektifiziert.

(*Z*)-2-Fluor-2-buten ((*Z*)-3a) aus *threo*-2a. Wegen des hohen Dampfdrucks war eine CH-Verbrennungsanalyse nicht möglich. – C_4H_7F (74.1) MS (70 eV): $m/e = 74$ (70%, M^+), 73 (38, $M - 1$), 59 (100, $M - CH_3$).

(*E*)-2-Fluor-2-buten ((*E*)-3a) aus *erythro*-2a. Wegen des hohen Dampfdruckes war eine CH-Verbrennungsanalyse nicht möglich. – C_4H_7F (74.1) MS (70 eV): $m/e = 74$ (77%, M^+), 73 (41, $M - 1$), 59 (100, $M - CH_3$).

(Z)-3-Fluor-3-hexen ((Z)-3b) aus threo-2b.

(E)-3-Fluor-3-hexen ((E)-3b) aus erythro-2b.

$C_6H_{11}F$ (102.2) Ber. C 70.55 H 10.85 threo: Gef. C 70.34 H 11.22
erythro: Gef. C 70.35 H 11.38

(Z)-2-Fluor-4-methyl-2-penten ((Z)-3c) aus threo-2c.

(E)-2-Fluor-4-methyl-2-penten ((E)-3c) aus erythro-2c.

$C_6H_{11}F$ (102.2) Ber. C 70.55 H 10.85 threo: Gef. C 70.95 H 10.77
erythro: Gef. C 71.08 H 10.75

-
- 1) Zusammenfassung: M. Schlosser, *Tetrahedron* **34**, 3 (1978); s. auch Lit.²⁻⁴).
 - 2) L. Eckes und M. Hanack, *Chem. Ber.* **111**, 1253 (1978).
 - 3) G. Schröder, G. Kirsch, J. F. M. Oth, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, *Chem. Ber.* **104**, 2405 (1971).
 - 4) D. H. R. Barton, R. H. Hesse, G. P. Jackman, L. Ogunkoya und M. M. Pechet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 739.
 - 5) G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes und J. A. Olah, *J. Org. Chem.* **44**, 3872 (1979).
 - 6) A. Bowers, L. C. Ibanez und E. Denot, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4001 (1960).
 - 7) G. A. Olah und J. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 947 (1968).
 - 8) S. Stavber und M. Zupan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 925 (1979).
 - 9) C. Tarchini, T. D. An, G. Jan und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **62**, 635 (1979).
 - 10) L. Cavalli in *Annual Reports on NMR-Spectroscopy* (E. F. Mooney), Bd. 6 B, S. 43, Academic Press, London 1976.
 - 11) J. W. Emsley, L. Phillips und V. Wray in *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe), Bd. 10, S. 83, Pergamon Press, London 1978.

[177/81]