

## Notizen

Stereospezifische Darstellung der (*Z*)- bzw. (*E*)-Isomeren von einigen Vinylfluoriden

Gernot Boche\*.\*) und Uwe Fährmann

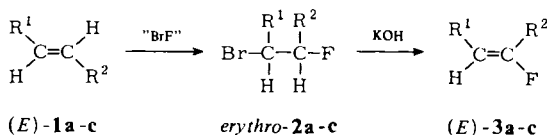
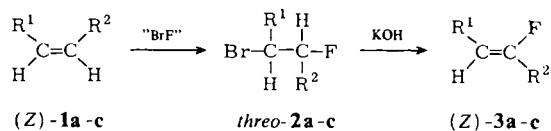
Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstr. 23, D-8000 München 2

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 complex<sup>5)</sup>, 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<sup>2,9)</sup>, 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 bewerkstelligen<sup>1)</sup>. Nachdem jedoch die Reaktion von „BrF“, in situ bereitet aus *N*-Bromsuccinimid (NBS) und dem bequem handhabbaren Pyridin-HF-Komplex<sup>5)</sup>, mit Olefinen im allgemeinen eine *trans*-Addition darstellt<sup>5-8)</sup>, die im



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
c	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>

\*.) Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

Sinne von *Markownikow* verläuft<sup>2,5,8)</sup>, und die HHal-Abspaltung aus vicinalen Dihalogenalkanen antiperiplanar stattfinden sollte<sup>9)</sup>, 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 <sup>1</sup>H-NMR-Daten von *threo*- und *erythro*-2a – c

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

Die stereochemische Zuordnung zur *threo*- und *erythro*-Reihe gelang jeweils mit Hilfe derjenigen <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplungen, die sich über die beiden benachbarten chiralen Kohlenstoffatome hinweg erstrecken. So wurde festgestellt, daß <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> *erythro* stets größer als <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> *threo* und <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> *erythro* stets kleiner als <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> *threo* ist<sup>10,11)</sup>. Das trifft auch bei 2a (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> *erythro* = 6 Hz, *threo* = 4 Hz) und 2c (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> *erythro* = 9 Hz, *threo* = 4.5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> *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 <sup>1</sup>H-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<sup>2,5,8)</sup> beobachtete Regioselektivität.

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

Die Dehydrobromierung von **2a–c** folgt der von *Eckes* und *Hanack*<sup>2)</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Fluorolefine **3a–c**

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

Die stereochemische Zuordnung erfolgte eindeutig mit Hilfe der <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplungen über die Doppelbindungen<sup>10,11)</sup>. Die ebenfalls <sup>1</sup>H-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

<sup>1</sup>H-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  $\times$  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.<sup>2-4</sup>).
  - 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]