

Hydrierwärmen, III¹⁾

Einfluß von Fluorsubstituenten auf die thermische Umlagerung des Cyclopropansystems

Wolfgang R. Roth*, Wolfgang Kirmse, Wilfried Hoffmann
und Hans-Werner Lennartz

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 23. November 1981

Am Beispiel der thermischen Umlagerung des 1,1-Difluor-2-vinylcyclopropan (**1**) und des *cis*-1,1-Difluor-2-methyl-3-vinylcyclopropan (**11**) wird mit Hilfe kinetischer Untersuchungen und durch Bestimmung der Hydrierwärmen gezeigt, daß der Fluorsubstituenteneinfluß in diesen Systemen ein Grundzustandseffekt ist (Destabilisierung des Cyclopropan um 12–14 kcal/mol). Die Übergangszustände der Vinylcyclopropan-Umlagerung von **1** und der 1,5-Homodienylwasserstoff-Verschiebung von **11** werden in Abhängigkeit von ihrem Cyclopropancharakter mehr oder weniger stark beeinflusst.

Heats of Hydrogenation, III¹⁾

Influence of Fluoro Substituents on the Thermal Rearrangement of Cyclopropane Systems¹⁾

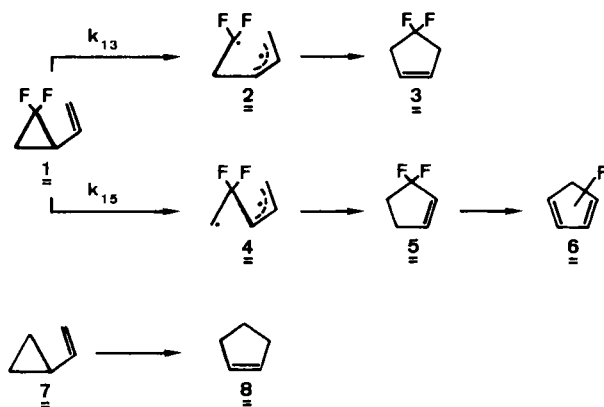
The influence of the fluoro substituents on the isomerisation of 1,1-difluoro-2-vinylcyclopropane (**1**) and of *cis*-1,1-difluoro-2-methyl-3-vinylcyclopropane (**11**) is demonstrated by kinetic methods and by heat of hydrogenation measurements to be a ground state effect (destabilisation of the cyclopropane by 12–14 kcal/mol). The transition states of the vinylcyclopropane rearrangement of **1** and of the 1,5-homodienyl hydrogen shift of **11** are more or less effected, depending on their cyclopropane character.

In einer Reihe bemerkenswerter Arbeiten hat *Dolbier*²⁾ auf den dramatischen Einfluß von Fluorsubstituenten in den thermischen Umlagerungen von Cyclopropanssystemen hingewiesen. Mit dem Ziel, diesen Effekt besser zu verstehen, haben wir den Fluorsubstituenteneinfluß auf das Energieprofil der Umlagerung des Vinylcyclopropan und des *cis*-Methyl-vinylcyclopropan analysiert.

Die Gasphasenthermolysen von **1** führt in quantitativer Reaktion zu einem Gemisch aus 3,3- (**5**) und 4,4-Difluor-1-cyclopenten (**3**), wobei **5** teilweise unter Abspaltung von Fluorwasserstoff zu einem Fluorcyclopentadiengemisch (**6**) weiterreagiert³⁾. Die Bildung von **5** als Hauptreaktionsprodukt steht im Einklang mit der Erwartung, daß die der CF₂-Gruppe gegenüberliegende Bindung bevorzugt geöffnet wird³⁾.

Die kinetische Analyse über fünf Halbwertszeiten läßt erkennen, daß **3** und **5** in konkurrierenden Reaktionen erster Ordnung gebildet werden⁷⁾. Die bei sieben Temperaturen gegen Cyclohexan als Standard ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 1)

lassen sich befriedigend durch Arrhenius-Gleichungen beschreiben (s. Tab. 5). Vergleicht man die resultierenden Aktivierungsenergien mit der für die Umlagerung des unsubstituierten Vinylcyclopropans $7 \rightarrow 8$ (s. Tab. 5), dann ergibt sich ein Substituenteneffekt von $\Delta E_a = 8.1$ bzw. 11.7 kcal/mol, der dem für die geometrische Isomerisierung des 1,1-Difluor-2,3-dimethylcyclopropans ($\Delta E_a \approx 9$ kcal/mol) vergleichbar ist⁸⁾.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $1 \rightarrow 3 + 5$

$T^\circ\text{C}$	203.1	217.2	228.2	237.1	247.0	258.2	267.0
$(k_{1,3} + k_{1,5}) \times 10^4$ [s^{-1}]	0.191	0.609	1.43	2.72	5.62	12.1	22.7
$k_{1,5}/k_{1,3}$	36.1	32.4	29.9	28.0	26.2	24.4	23.0

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $11 \rightarrow 12$

$T^\circ\text{C}$	74.7	89.1	98.0	106.8	117.2	125.2
$k \times 10^5$ [s^{-1}]	1.43	5.88	13.6	29.9	71.9	137

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $13 \rightarrow 14$

$T^\circ\text{C}$	78.9	89.0	102.3	109.0	117.4
$k \times 10^5$ [s^{-1}]	2.55	6.82	23.4	42.1	87.1

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $16 \rightarrow 15 + 18 + 19 + 21$

$T^\circ\text{C}$	262.2	273.2	286.2	297.0	309.6	321.6
$k_{\text{ges}} \times 10^5$ [s^{-1}]	1.47	3.33	8.57	18.4	43.0	92.6
% 15	32.96	31.66	29.59	28.66	27.23	26.17
% 18	50.11	50.35	50.53	50.21	50.50	50.45
% 19	8.68	9.32	11.05	12.20	13.21	14.11
% 21	8.24	8.67	8.82	8.93	9.06	9.28

















Tab. 5. Aktivierungsparameter^{a)}

Reaktion	E_a [kcal/mol]	A [s ⁻¹] $\times 10^{-12}$	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/K \times mol]
1 \rightarrow 3	41.5 \pm 0.4	5.76 \pm 2.14	40.5 \pm 0.4	-3.2 \pm 0.8
1 \rightarrow 5	37.9 \pm 0.4	4.69 \pm 1.75	36.9 \pm 0.4	-3.6 \pm 0.8
7 \rightarrow 8	49.6 ^{b)}	31.6 ^{b)}		
9 \rightarrow 10	31.1 ^{c)}	0.089 ^{c)}		
11 \rightarrow 12	24.9 \pm 0.1	0.065 \pm 0.008	24.2 \pm 0.1	-11.5 \pm 0.3
13 \rightarrow 14	25.0 \pm 0.2	0.089 \pm 0.027	24.3 \pm 0.2	-10.9 \pm 0.6
16 \rightarrow 15	41.7 \pm 0.3	0.53 \pm 0.16	40.6 \pm 0.3	-8.2 \pm 0.4
16 \rightarrow 18	44.3 \pm 0.2	8.8 \pm 1.8	43.2 \pm 0.2	-2.6 \pm 0.4
16 \rightarrow 19	49.7 \pm 0.8	240 \pm 190	48.6 \pm 0.9	4.0 \pm 2.2
16 \rightarrow 21	45.4 \pm 0.1	4.0 \pm 0.49	44.2 \pm 0.1	-4.1 \pm 0.4

a) Die Fehlerangaben beziehen sich jeweils auf eine Vertrauensgrenze von 95%. - b) Lit. 9). - c) Lit. 10).

Bereits *Benson*¹¹⁾ hatte postuliert, daß dieser enorme Substituenteneffekt des Fluors ein Grundzustandseffekt ist. Um diese Vermutung zu erhärten, haben wir die Hydrierwärmern einiger Vinylcyclopropane und die der analogen Fluor-substituierten Derivate bestimmt (s. exp. Teil). Wie die in Tab. 6 zusammengestellten Werte zeigen, führt die Fluorsubstitution im Cyclopropanssystem in der Tat zu einer Destabilisierung von 12 - 14 kcal/mol gegenüber nur 2 kcal/mol im Fünfring.

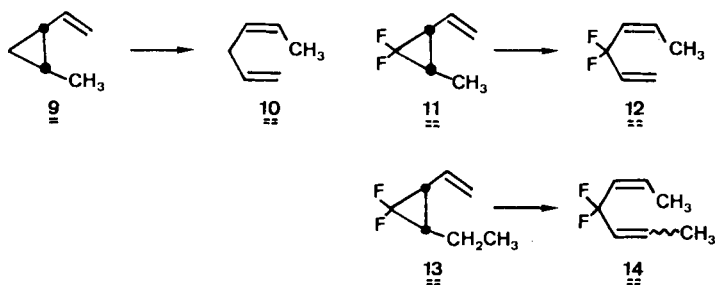
Tab. 6. Hydrierwärmern in Isooctan bei 25°C^{a)}

Substrat	Produkt	$-\Delta H$ [kcal/mol]
		65.5 \pm 0.2
		79.7 \pm 0.2
		63.0 \pm 0.2
		76.8 \pm 0.3
		64.5 \pm 0.1
		76.6 \pm 0.1
		26.8 \pm 0.1 ^{c)}
		29.0 \pm 0.1

a) Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Standardabweichung bzw. auf den systematischen Fehler¹³⁾, falls dieser größer ist. - b) Lit. 12). - c) Lit. 13).

Die durch die Fluorsubstituenten bedingte Destabilisierung des Dreirings steht in der Vinylcyclopropan-Umlagerung weitgehend für die Erniedrigung der Aktivierungsenergie zur Verfügung. Das steht im Einklang mit einem zweistufigen Reaktionsverlauf, bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand „spät“ auf der Reaktionskoordinate liegt und strukturell den intermediären Diradikalen **2** bzw. **4** ähnlich sein dürfte.

Das sollte bei einer konzertierten Reaktion anders sein. Hier wird der Übergangszustand noch einen erheblichen Cyclopropancharakter besitzen, und der destabilisierende Einfluß der Fluorsubstituenten sollte sich hier nach wie vor deutlich bemerkbar machen. Als Beispiel eines solchen Reaktionstyps haben wir den Substituenteneinfluß auf die 1,5-Homodienylwasserstoff-Verschiebung des *cis*-2-Methyl-1-vinylcyclopropan **9** → **10** untersucht.

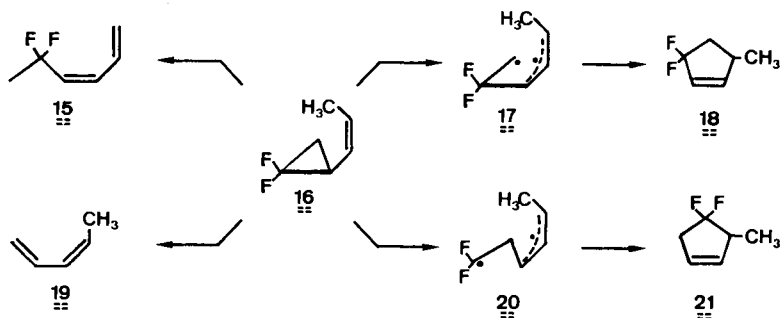


Das Difluorderivat **11** lagert sich bereits bei Temperaturen $\approx 100^\circ\text{C}$ einheitlich in *cis*-3,3-Difluor-1,4-hexadien (**12**) um. Mit den bei 6 Temperaturen in der Gasphase ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (s. Tab. 2) erhält man mit der Arrhenius-Beziehung die in Tab. 5 angegebenen Aktivierungsparameter. Sehr ähnliche Werte (s. Tab. 5) ergeben sich für die zu **14** führende Umlagerung des *cis*-2-Ethyl-1-vinylcyclopropan (**13**). Wie der Vergleich mit der Aktivierungsenergie für den Grundkörper **9** zeigt (s. Tab. 5), ist der Substituenteneinfluß in der Tat bei diesem Reaktionstyp, bei ähnlicher Destabilisierung des Grundzustands (s. Tab. 6), deutlich kleiner als in der Vinylcyclopropan-Umlagerung **1** → **5** (6.2 vs. 11.7 kcal/mol).

Ein vom Cyclopropancharakter des Übergangszustands abhängiger Substituenteneinfluß macht auch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Bildung von **3** und **5** verständlich. Berücksichtigt man, daß die Diradikale **2** und **4** vergleichbare Stabilität besitzen^{11,14}, dann sollte der Bindungsbruch der der CF_2 -Gruppe gegenüberliegenden längeren Bindung¹⁵ im Übergangszustand weiter fortgeschritten sein, als der der benachbarten Bindung, und diese Reaktion sollte – wie beobachtet – den größeren Substituenteneinfluß und die kleinere Aktivierungsenergie besitzen.

Eine Stütze für diese Interpretation liefert die Thermolyse des *cis*-1,1-Difluor-2-(1-propenyl)cyclopropan (**16**), das bei Temperaturen $\approx 300^\circ\text{C}$ in ein Gemisch aus **15**, **18**, **19** und **21** übergeht. Wie die kinetische Analyse zeigt, werden alle Produkte in konkurrierenden Reaktionen erster Ordnung gebildet. Die bei 6 Temperaturen gegen Cyclohexan als Standard gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 4) führen mit der Arrhenius-Beziehung zu den in Tab. 5 angegebenen Aktivierungsparametern. Wie die Aktivierungsenergien für die Bildung von **18** und **21** ausweisen, wird auch hier wieder

bevorzugt die der CF_2 -Gruppe gegenüberliegende Bindung geöffnet, jedoch ist diese Präferenz jetzt deutlich kleiner als beim Vinylcyclopropan **1** (0.7 vs. 3.6 kcal/mol), obwohl vergleichbare Bindungslängen und eine ähnliche Destabilisierung der Grundzustände vorliegen sollten. Der beobachtete Unterschied deutet auf einen veränderten Cyclopropancharakter der jeweiligen Übergangszustände. Die Bildung von **18** und **21** ist nur aus der cisoiden, zu **17** und **20** führenden Konformation des Substrates **16** möglich, in der die Methylgruppe eine sterisch ungünstige Position gegenüber dem Dreiring einnimmt. Diese sterische Behinderung bedingt die gegenüber **3** und **5** deutlich höheren Aktivierungsenergien und ist in ihrem Ausmaß den Verhältnissen bei den analogen Kohlenwasserstoffen vergleichbar¹⁶. Diese konformative Destabilisierung des Substrates führt im Sinne des Hammond-Postulates zu einem „früheren“ Übergangszustand und damit zu einem größeren Cyclopropancharakter, wobei dieser Effekt in den konkurrierenden Reaktionswegen unterschiedlich stark ausgeprägt zu sein scheint.



Bemerkenswert im Hinblick auf seinen Mechanismus ist auch die Bildung von **15**. Wie die kinetischen Daten (Tab. 5) zeigen, ist es unwahrscheinlich, daß diese Substanz durch eine Wasserstoffverschiebung aus dem Diradikal **17** gebildet wird. Die niedrige Aktivierungsenergie und der kleine *A*-Faktor legen vielmehr eine synchrone Bildungsweise nahe.

Der Fluor-Substituenteneffekt ist augenscheinlich ein brauchbares diagnostisches Kriterium, um in den Umlagerungen von Cyclopropanssystemen die Natur des Übergangszustandes zu analysieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Dr. H.-J. Murawski und Dr. M. Zeppenfeld danken wir für orientierende Versuche mit **11** und 1,1-Difluor-2-(*trans*-1-propenyl)cyclopropan.

Experimenteller Teil

Kinetik: Die Apparatur sowie die Verfahrensweise ist die gleiche wie in Lit.⁴). Die Kinetik der Umlagerung von **1** wurde mit Cyclohexan als Standard und Isopentan als Stoßpartner untersucht. Die Produktanalyse erfolgte mit einer β,β' -Oxypropionitril-Säule (4 m, $\frac{1}{8}$ "', 40°C), bei der Isopentan, Cyclohexan, **1**, **6a**, **6b**, **3** und **5** Retentionszeiten von 1.8, 2.5, 3.9, 4.2, 4.5, 5.2 und 9.0 min hatten. Die spektroskopische Identifizierung von **6a** und **b** erfolgte aus dem Gemischspektrum, da die Isomeren sich unter den Trennbedingungen bereits partiell ineinander umlager-

ten. Einen Hinweis, daß **6a** das 1-Fluor- und **6b** das 2-Fluor-1,3-cyclopentadien ist, ergibt sich aus der Übereinstimmung des gaschromatographisch bestimmten Konzentrationsverhältnisses mit dem der entsprechenden, aus dem Gemisch gewonnenen MSA-Addukte.

Die Kinetik von **11** wurde mit Cycloheptan als Standard und Pentan als Stoßpartner verfolgt. Die Produktanalyse erfolgte hier bei 30°C mit einer 35-m-Marlophen-Glaskapillarsäule, auf der Pentan, **11**, **10** und Cycloheptan Retentionszeiten von 3.3, 4.8, 5.4 und 6.8 min besaßen.

Die kinetische Analyse von **13** wurde mit *n*-Decan als Standard und Isopentan als Stoßpartner vorgenommen. Die Produktanalyse erfolgte bei 35°C mit einer 35-m-Squalan-Glaskapillarsäule, auf der Isopentan, **13**, **14a**, **14b** und *n*-Decan Retentionszeiten von 2.5, 4.2, 5.7, 5.8 und 9.6 min hatten. Die spektroskopische Identifizierung von **14a** und **b** erfolgte aus dem Gemischspektrum, da eine präparative Trennung nicht möglich war. Eine Zuordnung der geometrischen Isomeren kann daher nicht vorgenommen werden.

Die Kinetik der Umlagerung von **16** wurde mit Cyclohexan als Standard und Pentan als Stoßpartner durchgeführt. Die Produktanalyse erfolgte bei 35°C mit einer Tri-2,4-xylylphosphat-Glaskapillarsäule, auf der Pentan, *cis*-Piperlylen, Cyclohexan, **21**, **16**, **15** und **18** Retentionszeiten von 3.6, 4.3, 5.6, 7.8, 8.6, 9.0 und 9.5 min hatten. Im Reaktionsverlauf entstanden mindestens drei weitere nicht identifizierte Produkte, deren Konzentrationen <1% waren und bei denen es sich vermutlich um sekundäre Umlagerungsprodukte handelt.

Tab. 7. Daten der Hydrierwärmebestimmung

Substrat	Titrgeschw. [mol/s × 10 ⁷]	Katalysator [g]	H ₂ -Verbrauch [mol/s × 10 ⁶]	Energie [mcal/s]	-ΔH [kcal/mol]	-ΔH ^{a)} [kcal/mol]
7	0.848	0.05088	0.1645	5.3780	65.4	
7	0.880	0.02408	0.1715	5.5991	65.3	65.5 ± 0.2
7	0.880	0.10323	0.1718	5.6527	65.8	
22 ^{b)}	1.027	0.20574	0.2075	6.5259	62.9	
22	1.027	0.20574	0.2059	6.5064	63.2	63.0 ± 0.2
22	0.888	0.20359	0.1781	5.5923	62.8	
9	0.982	0.10109	0.1916	6.1788	64.5	64.5 ± 0.1
9	0.842	0.20775	0.1643	5.2938	64.4	
1	0.700	0.01953	0.1404	5.5767	79.4	
1	0.645	0.06003	0.1333	5.2765	79.1	79.7 ± 0.2
1	0.765	0.39486	0.1575	6.2251	79.0	
23 ^{c)}	0.798	0.20100	0.1644	6.2883	76.5	
23	0.798	0.20100	0.1641	6.2358	76.0	76.8 ± 0.3
11	0.718	0.05693	0.1483	5.6520	76.2	
11	0.667	0.40939	0.1429	5.4301	76.0	76.6 ± 0.1
11	0.500	0.05053	0.1020	3.8772	76.0	
5	1.646	0.04828	0.1656	4.8067	29.0	
5	1.646	0.04828	0.1660	4.8079	29.0	29.0 ± 0.1

a) Korrigiert um Lösungsmittelleffekte soweit erforderlich. – b) *trans*-1-Propenylcyclopropan. –

c) 1,1-Difluor-2-(*trans*-1-propenyl)cyclopropan.

Hydrierwärmern: Kalorimeter, Meßmethode sowie die Genauigkeit sind in Lit.¹³⁾ beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 7 zusammengestellt. Die Hydrierungen wurden bei 25°C an einem Pd/C-Katalysator (10%) in Isooctan durchgeführt. Dieses Lösungsmittel hat sich im Hinblick auf seinen Dampfdruck gegenüber dem früher von uns verwendeten Cyclohexan als überlegen erwiesen, bei dem gelegentlich der Meßwert durch Kondensationswärmern verfälscht wurde, bedingt durch Lösungsmitteldampf, der in die Wasserstoffbürette gelangt war. Bei den Kohlenwasserstoffen wurde auf eine Korrektur der Lösungsmittelleffekte verzichtet. Wie Tab. 8 ausweist, liegen diese bei Monoolefinen für Isooctan in der Fehlergrenze der Methode¹³⁾. Bei den

Difluorverbindungen **1**, 1,1-Difluor-2-(*trans*-1-propenyl)cyclopropan und **11** wurde als Korrektur die Differenz der „ersten Lösungswärmen“ von 1,1-Difluor-1-hexen und 1,1-Difluorhexan in Isooctan verwendet (s. Tab. 8), bei **5** wurde auf diese Korrektur verzichtet, da die Fluoratome sich hier an einem gesättigten Kohlenstoff befinden.

Tab. 8. Erste Lösungswärmen bei 25 °C in Isooctan^{a)}

Substrat	$\Delta H_{L,\infty}^i$ [kcal/mol]	Substrat	$\Delta H_{L,\infty}^i$ [kcal/mol]
1-Hexen	0.06	Cyclohexen	0.44
<i>n</i> -Hexan	0.00	Cyclohexan	0.15
1-Hepten	0.06	Cyclohepten	0.21
<i>n</i> -Heptan	0.00	Cycloheptan	0.13
1-Octen	0.06	Cycloocten	0.15
<i>n</i> -Octan	0.02	Cyclooctan	0.15
Cyclopenten	0.17	1,1-Difluor-1-hexen	0.09
Cyclopentan	0.02	1,1-Difluorhexan	0.60

a) Die Bestimmung erfolgte nach der in Lit.¹³⁾ beschriebenen Methode.

Die Hydrierung der fluorierten Verbindungen führte in allen Fällen zu einem überhöhten Wasserstoffverbrauch, dessen Ausmaß von der Katalysatormenge abhing. Unter optimalen Hydrierbedingungen betrug dieser Mehrverbrauch ca. 1–2%. Da durch Blindversuche die Stabilität der hydrierten Produkte sichergestellt werden konnte, vermuten wir, daß es sich um eine HF-Abspaltung im Zuge der Hydrierung handelt, wenngleich ein direkter Nachweis der entsprechenden Monofluorverbindungen, bedingt durch die extremen Konzentrationsverhältnisse, bisher nicht möglich war. Bei der Auswertung wurde der Wasserstoffverbrauch für die Berechnung der Hydrierwärme zugrundegelegt. Bei der Hydrierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe wird teilweise ein zu geringer (ca. 1%) Wasserstoffverbrauch registriert, bedingt durch die konkurrierende Bildung von Alkylcyclopropanen, die dann nur sehr langsam weiter hydriert werden. Auch hier wurde der Wasserstoffverbrauch der Auswertung zugrundegelegt. In allen Fällen wurde die Struktur der bei der Hydrierung entstehenden Produkte durch Vergleich mit authentischem Material sichergestellt.

Substanzen: Mit Ausnahme von **13** und **14** sind alle Verbindungen von *Dolbier*^{6,18)} beschrieben und besaßen mit den Strukturen übereinstimmende spektroskopische Eigenschaften.

cis-2-Ethyl-1,1-difluor-3-vinylcyclopropan (**13**): In Analogie zu Lit.¹⁷⁾ wurden zu einer Lösung von 10.8 g (0.042 mol) Triphenylphosphan in 80 ml trockenem Triglyme unter Argon 9.0 g (0.042 mol) Dibromdifluormethan gegeben, wobei das Phosphoniumsalz als farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 30 min wurden 6.9 g (0.084 mol) *cis*-1,3-Hexadien und 10.0 g (0.17 mol) wasserfreies Kaliumfluorid zugesetzt, und 48 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden bei 40 °C die bis 10^{-2} Torr flüchtigen Bestandteile (ca. 5 ml) übergezogen und gaschromatographisch (Carbowax-Säule, 4 m, $\frac{1}{8}$ "', 70 °C, 70 ml He/min) aufgearbeitet, wobei **13** und 1,1-Difluor-2-(*cis*-1-butenyl)cyclopropan (ca. 500 mg) im Verhältnis 1 : 2.5 anfielen, die Retentionszeiten von 6 bzw. 8 min hatten.

13: ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 5.9–4.9 (m, 3H), 2.5–1.9 (m, 1H), 1.8–1.2 (t, 3H). – IR (Film): 3085, 3005, 2960, 2930, 2870, 1640, 980, 905 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 132 (M⁺).

1,1-Difluor-2-(*cis*-1-butenyl)cyclopropan: ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 5.2 (AB, $\Delta\nu$ = 30, *J* = 10 Hz, A-Teil 2t, B-Teil 2d), 2.5–1.2 (m, 5H), 1.0 (t, 3H). – IR (Film): 3010, 2970, 1655, 1205, 1005, 745 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 132 (M⁺).

4,4-Difluor-2,5-heptadien (**14**): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 6.2–5.2 (m, 4H), 1.8–1.4 (m, 6H).

- 1) II. Mitteil.: *W. R. Roth, F.-G. Klärner und H.-W. Lennartz*, Chem. Ber. **113**, 1818 (1980).
- 2) *W. R. Dolbier jr.*, Accounts of Chem. Res. **14**, 195 (1981), und dort zitierte Arbeiten.
- 3) Die Bildung von **6** ist eine oberflächenkatalysierte Reaktion, die sich durch Zusatz von Triethylamin zurückdrängen läßt. Wie Blindversuche gezeigt haben, ist **3** unter den Reaktions- und Analysenbedingungen stabil. Die Analyse erfolgte durch direkte Probenentnahme aus der Gasphase mit der in Lit.⁴⁾ beschriebenen Apparatur.
- 4) *W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth und R. Breuckmann*, Chem. Ber. **114**, 3197 (1981).
- 5) s. Referenz^{6,7,8)} in Lit.⁶⁾.
- 6) *W. R. Dolbier jr., B. H. Al-Sader, S. F. Sellers und H. Koroniak*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2138 (1981).
- 7) Die Auftragung von [5]/[3] gegen [6]/[3] liefert eine Gerade ($R = 0.999$) mit $k_{1,5}/k_{1,3}$ als Achsenabschnitt.
- 8) *W. R. Dolbier jr. und H. O. Enoch*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4532 (1977).
- 9) *M. C. Flowers und H. M. Frey*, J. Chem. Soc. **1961**, 3547.
- 10) *W. R. Roth und J. König*, Liebigs Ann. Chem. **688**, 28 (1965); *R. J. Ellis und H. M. Frey*, J. Chem. Soc. **1964**, 5578.
- 11) *H. E. O'Neal und S. W. Benson*, J. Phys. Chem. **72**, 1866 (1968).
- 12) An einem Rh/C-Katalysator erfolgt vorwiegend die Bildung von 1,1-Difluorpentan.
- 13) *W. R. Roth und H.-W. Lennartz*, Chem. Ber. **113**, 1806 (1980).
- 14) *A. T. Cocks und K. W. Eggers*, Helv. Chim. Acta **56**, 1516 (1973); *W. R. Dolbier jr., C. A. Piedrahita und B. H. Al-Sader*, Tetrahedron Lett. **1979**, 2957.
- 15) *A. T. Perretta und V. W. Laurie*, J. Chem. Phys. **62**, 2469 (1970).
- 16) *C. S. Elliott und H. M. Frey*, J. Chem. Soc. **95**, 8467 (1973).
- 17) *D. J. Burton und D. G. Naeae*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8467 (1973).
- 18) *W. R. Dolbier jr. und S. F. Sellers*, J. Org. Chem., im Druck; J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[414/81]