

55. Stereochemie der normalen Anlagerung von Halogenwasserstoff an Propin¹⁾

von H. Hunziker²⁾, R. Meyer und Hs. H. Günthard

(12. X. 65)

Einleitung. – Manche Autoren betrachten es als eine gesicherte Regel, dass die elektrophile Addition von Halogenwasserstoff an die Acetylenbindung stereospezifisch im *trans*-Sinn verläuft [1]. Andere sind der Ansicht, dass das Beweismaterial den Glauben, *trans*-Addition sei allgemein, nicht rechtfertigt [2]. Die Regel hat jedenfalls, wenn man von andern, elektrophilen Reagenzien absieht, eine sehr beschränkte experimentelle Grundlage, und es fehlt nicht an Ausnahmen (Tab. 1).

Tabelle 1. Fälle mit bekannter Stereochemie bei der normalen Addition von Halogenwasserstoff an die Acetylenbindung

a)	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{H} + \text{HCl, HBr}$	<i>trans</i>	[3] [4]
b)	$\text{HO}_2\text{C-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{H} + \text{HCl, HBr}$	<i>trans</i>	[5]
c)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5 + \text{HBr}$	<i>trans</i>	[6]
d)	$(p\text{-})\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5 + \text{HBr}$	<i>trans</i>	[6]
e)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{H} + \text{HBr}$	<i>cis</i> ³⁾	[4] [7]

Die beiden oft zitierten Standardbeispiele a) und b) scheinen überdies nicht besonders zur Verallgemeinerung geeignet. Es wurde, soweit wir feststellen konnten, noch für kein einfaches Acetylen der aliphatischen Reihe die Stereochemie der normalen Anlagerung von Halogenwasserstoff untersucht. Wir haben die Addition an Propin dazu benützt, um eine Reihe deuteriumhaltiger 2-Halogenpropene für spektroskopische Untersuchungen herzustellen [9] und wollen hier über die chemischen Resultate dieser Arbeit berichten.

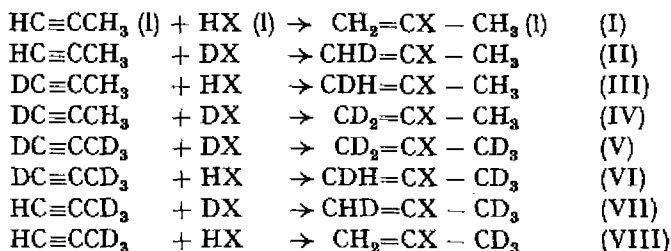
In der Literatur finden sich einige Untersuchungen über die Reaktionen von Bromwasserstoff mit Propin. Bei einem Molverhältnis von 2:1 liefert die Addition 1,2-Dibrompropan in Gegenwart von Peroxiden, 2,2-Dibrompropan bei deren Abwesenheit [10]. Das erstere Produkt entsteht nach einem Radikalmechanismus [11]. Die Radikalreaktion findet auch bei starker Belichtung einer flüssigen 1:1-Mischung zwischen -60 und -78°C statt und liefert dann reines *cis*-1-Brom-1-propen [12]. Sie ist auch in der Gasphase stereospezifisch, doch tritt dort rasche Isomerisierung des primären Produkts ein [13]. Die normale Addition liefert neben 2-Brompropen und 2,2-Dibrompropan cyclische Dimerisierungsprodukte, vor allem *trans*- und *cis*-1,3-Dimethyl-1,3-dibrom-cyclobutan [14].

¹⁾ Teile dieser Arbeit wurden an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 31. August 1963 in Sitten vorgetragen; siehe *Chimia* 17, 391 (1963).

²⁾ Brookhaven National Laboratory, Chemistry Department, Upton, L. I., N. Y., U.S.A.

³⁾ In jüngerer Zeit wurden auch bei einfachen Olefinen Fälle mit überwiegender *cis*-Addition gefunden [8].

Resultate und Diskussion. – 1. *Additionsreaktionen.* Mit X = Cl, Br wurden alle, und mit X = J wurde ein Teil der folgenden Anlagerungen ausgeführt:



Die Reaktionen erfolgten unter Druck, ausgehend von einer flüssigen, äquimolaren Mischung von Propin und Halogenwasserstoff, in Gegenwart kleiner Mengen von Hydrochinon zur Unterdrückung von Radikalreaktionen, sowie von katalytisch wirkenden Hg^{II}-Salzen. Wasser scheint ebenfalls katalytische Wirkung zu haben [15]. Geringe Mengen davon waren in den Ausgangsstoffen auf Grund ihrer Herstellung vorhanden.

Bei 50°C erfolgte die Anlagerung von Chlorwasserstoff langsam und war auch nach 1–2 Tagen nicht vollständig. Mit Bromwasserstoff erforderte die Reaktion bei 20° einige Stunden, und Jodwasserstoff wurde langsam selbst bei –78° angelagert. Die Produkte bestanden zu 20–50% aus 2-Halogenpropenen. Sie enthielten, wie Infrarotspektren zeigten, keine Allylhalogenide. Die höhersiedenden Produkte wurden nicht näher untersucht, in der Annahme, es handle sich vor allem um Dihalogenpropane und Polymerisationsprodukte⁴⁾.

1-Halogen-1-propene wurden nur bei der Anlagerung von Bromwasserstoff beobachtet. Ihre Entstehung konnte auch hier vollständig unterdrückt werden, wenn die beiden Ausgangsstoffe sorgfältig von Luft befreit waren und die Reaktion im Dunkeln erfolgte. Vollständige Umkehrung trat hingegen ein bei Zugabe von Benzoylperoxid. Die gas-chromatographische Analyse der Propenfraktion ergab dabei 69% *cis*- und 28% *trans*-1-Brom-1-propen, 1% 2-Brompropen und 2% unverbrauchtes Propin. Das *cis:trans*-Verhältnis liegt nahe beim Gleichgewichtswert 2,3 [16]. Wurden Reaktionsgemische ohne Zusatz von Reduktionsmitteln dem Tageslicht ausgesetzt, so bildete sich grösstenteils das abnormale Produkt.

Von den Infrarotspektren der gasförmigen 2-Halogenpropen-Modifikationen wurden diejenigen der Cl-Serie an anderer Stelle veröffentlicht [9]. Jene der andern beiden Serien weisen mit ihnen grosse Ähnlichkeit auf. Die Spektren zeigen, dass bei jeder Anlagerungsreaktion im wesentlichen nur *eine* isotope Modifikation gebildet wird. Die Anlagerung erfolgt stereospezifisch, und sowohl die Spektren von II und III wie auch diejenigen von VI und VII sind in allen Fällen klar verschieden.

Die neben dem Hauptprodukt auftretenden Beimengungen nehmen zu in der Reihenfolge Cl < Br < J. Für die Chlorpropen-Serie wurden sie quantitativ bestimmt durch Ausgleichsrechnung aus den Massenspektren. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt und mit Daten, die aus den Infrarotspektren entnommen wurden, ergänzt. Alle diese Beimengungen können als Effekte von Austausch-

⁴⁾ Siehe dagegen Ref. [14].

reaktionen und als Folge von isotopen Verunreinigungen der Ausgangsstoffe, vor allem von DCl durch 5–10% HCl, erklärt werden. Auf die Austauschmechanismen wird weiter unten noch eingegangen.

Tabelle 2. *Isotope Zusammensetzung der Additionsprodukte bei der Chlorpropen-Serie, in Mol-%*

Beimengung	Hauptprodukt						
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
IR.-Spektrum ⁵⁾							
I	25 ± 5	9 ± 3					
II		1 ± 1	1 ± 1				
III	2 ± 1		25 ± 5				
IV	2 ± 1	3 ± 1					2 ± 1
V					23 ± 5	10 ± 3	
VI				3 ± 1		6 ± 2	1 ± 1
VII				2 ± 1	8 ± 3		8 ± 4
VIII			5 ± 2		4 ± 2	8 ± 2	
Massenspektrum ⁶⁾							
d ₀	15,4	2,5	0,3			0,4	0,7
d ₁	77,9	94,3	23,8		0,2	1,3	
d ₂	6,7	3,2	72,2		0,3	0,3	3,0
d ₃			3,7	0,6	4,7	8,3	92,4
d ₄				5,0	77,4	86,2	3,9
d ₅				94,4	17,4	3,5	

Bei der Anlagerung von Jodwasserstoff ist die Verunreinigung des Hauptprodukts mit anderen isotopen Modifikationen am ausgeprägtesten. Es ist möglich, dass in diesem Fall eine zusätzliche *cis-trans*-Isomerisierung durch Spuren von Jod eintritt. Hält man die Reaktionstemperatur bei -78° , so werden Austausch und Isomerisierung stark zurückgedrängt.

2. *Spektroskopische Strukturbeweise.* Es handelt sich hier darum, anhand der Spektren von II, III, VI und VII nachzuweisen, dass die Addition in *trans*-Stellung erfolgt. Wir verwenden dazu die Spektren der Cl-Serie; die Verhältnisse bei den beiden andern Serien folgen daraus durch Analogie.

Ein einfacher und direkter Nachweis ergibt sich anhand der Rotationsstruktur der Infrarotbanden, die von den CH-Streckschwingungen der Methylengruppen herrühren. Bei allen Chlorpropen-Modifikationen verläuft die Hauptträgheitsaxe mit dem kleinsten Moment, die *A*-Axe, ungefähr parallel zur C-Cl-Bindung, die *B*-Axe senkrecht dazu in der Symmetrieebene der Molekel. Ein in der *A*-Richtung schwingendes Dipolmoment gibt Anlass zu einer Absorptionsbande mit ausgeprägtem *Q*-Zweig, ein in *B*-Richtung schwingendes zu einer Bande ohne *Q*-Zweig [17]. Bei *trans*-Addition erwartet man demnach von III und VI CH-Banden mit ausgeprägtem, von II

⁵⁾ Diese Werte wurden anhand der charakteristischen $\nu_{18}(a'')$ -Banden im Gebiet 700–900 cm^{-1} ermittelt. Beim Vergleich mit den Massendaten ist zu beachten, dass unter den Beimengungen neben I–VIII Varianten mit «gemischten» Methylgruppen vorkommen, deren $\nu_{18}(a'')$ -Banden mit denen von I–VIII meistens zusammenfallen; für Ausnahmen siehe Fussnote⁶⁾.

⁶⁾ Der mittlere Fehler nach der Ausgleichung variiert etwas für die einzelnen Modifikationen; er beträgt ca. 0,5%.

und VII solche mit nur schwachem Q-Zweig. Die Spektren zeigen dieses Verhalten (Fig. 1): III (3069 cm^{-1}) und VI (3068 cm^{-1}) weisen prominente, II (3090 cm^{-1}) und VII (3090 cm^{-1}) nur schwache Q-Zweige auf?).

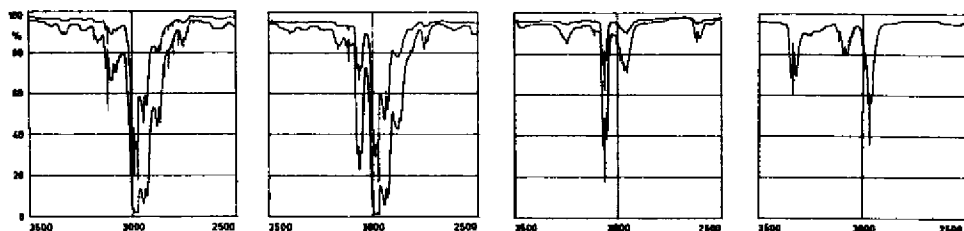


Fig. 1. Die Infrarotspektren von II, III, VI und VII im Gebiet der CH-Streckschwingungen ($l = 10\text{ cm}$; $p = 50$ und 200 Torr bei II, III, VI, 150 Torr bei VII)

Zwei weitere Nachweise lassen sich mit Hilfe der Normalkoordinatenrechnung führen, über die wir an anderer Stelle berichteten [9]. Von verwandten Molekeln wurde ein Satz von Kraftkonstanten für die 2-Chlorpropen-Molekel übernommen und damit die Grundschnvingungen der isotopen Varianten I–VIII berechnet. Das Spektrum, das diese Rechnung lieferte, stimmt mit dem beobachteten nur grob überein, gibt aber doch schon ein gutes Bild der relativen Effekte. In Tab. 3 sind die berechneten und beobachteten Verschiebungen der symmetrischen Grundschnvingungen $\nu_4(a')$, $\nu_5(a')$, ..., $\nu_{14}(a')$ von II zu III einerseits und von VII zu VI andererseits einander gegenübergestellt. Annahme von *trans*-Addition führt zu weitgehender Übereinstimmung; Annahme von *cis*-Addition würde einen Vorzeichenwechsel der berechneten Werte bedingen.

Bei den antisymmetrischen Grundschnvingungen erwies sich der übernommene Kraftkonstantensatz als zu grob, um ein schlüssiges Bild der Frequenzverschiebungen zwischen den *cis-trans*-Isomeren zu liefern. Es wurden deshalb aus den beobachteten

Tabelle 3. Berechnete und beobachtete Isotopenverschiebungen für a' -Grundschnvingungen, unter Annahme von *trans*-Addition, in cm^{-1}

i	$\nu_i(\text{III}) - \nu_i(\text{II})$		$\nu_i(\text{VI}) - \nu_i(\text{VII})$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
5	- 1	0	10	1
6	0	0	-19	-13
7	2	- 1	31	22
8	-10	- 8	2	- 9
9	11	10	- 6	0
10	16	11		-10
11		-36		0
12	23	28	12	15
13	- 5	- 5	- 5	- 5
14	- 3	- 3	- 1	- 1

⁷⁾ Der R-Zweig von II (3090 cm^{-1}) ist überlappt vom P-Zweig von I (3121 cm^{-1} , mit starkem Q-Zweig), das als Verunreinigung auftritt (siehe Tab. 2).

Frequenzen von I, IV, V und VIII verbesserte Werte für einen um drei Konstanten erweiterten Satz berechnet⁹⁾. Das geschah mit Hilfe eines Iterationsverfahrens, bei dem der übernommene Satz als nullte Näherung diente. Die mit diesen Werten berechneten Spektren von II, III, VI und VII stimmen recht gut mit den beobachteten überein, wenn man sie diesen unter der Annahme von *trans*-Anlagerung gegenüberstellt (Fig. 2). Nähme man *cis*-Anlagerung an, so müssten die berechneten Frequenzen sowohl der 1. und 2. als auch der 3. und 4. Zeile von Fig. 2 ausgetauscht werden.

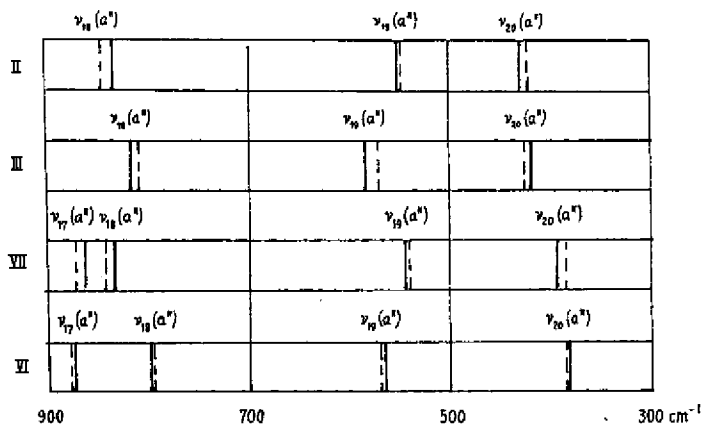


Fig. 2. Berechnete und beobachtete Grundschnwingungen der Spezies a'' , unter Annahme von *trans*-Addition gegenübergestellt.

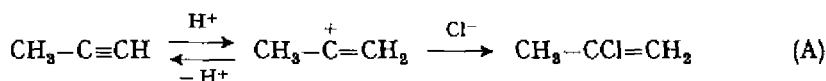
Die vollen Linien sind beobachtet, die durchbrochenen berechnet. Frequenzen oberhalb 900 cm^{-1} und unterhalb 300 cm^{-1} erleiden keine wesentlichen Verschiebungen

Es sei noch erwähnt, dass Versuche, aus den Spektren von I–VIII einen noch allgemeineren Kraftkonstantensatz iterativ zu berechnen, bei Annahme von *trans*-Anlagerung gleichmässig konvergierten, währenddem sie im andern Falle divergierten.

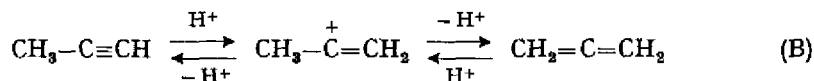
3. Austauschvorgänge. Die Werte der Tab. 2 gestatten es, einige Rückschlüsse auf die neben der normalen Addition sich abspielenden Austauschprozesse zu ziehen. Zu diesen Zahlen ist allerdings zu bemerken, dass sie nicht unter streng einheitlichen Bedingungen erzielt wurden. Reaktionszeit, Temperatur und Katalysatormenge variierten etwas bei der Herstellung der einzelnen Modifikationen. Die Reinheit von Propin d_1 , d_3 und d_4 betrug 98–99%, aber DCl war mit 5–10% HCl verunreinigt. Das macht sich als Asymmetrie in den Massenverteilungen der Hauptprodukte II, IV, V und VII bemerkbar. Zudem treten bei IV ein abnormal hoher H-Überschuss und bei VI ein D-Überschuss auf, die wahrscheinlich von einem beträchtlichen H_2O - bzw. D_2O -Gehalt der verwendeten Propin-Modifikation herrühren.

⁹⁾ Die so berechneten Werte waren, in $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, mit den in Ref. [9] erklärten Bezeichnungen: $H\Theta = 0,51$, $H_\varphi = 0,64$, $H_\nu = 0,20$, $HI' = 0,37$, $HT = 0,48$, $H_x = 0,063$ (nicht variiert), $h_\varphi\Theta = -0,031$, $h_{\nu\varphi} = 0,020$, $h_\nu I' = 0,11$, $h_\nu T = 0,036$, $h_\nu x = -0,020$. Die Koordinate Δr_{-1} wurde abgespalten.

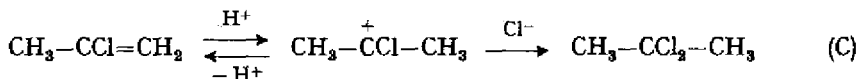
Es bestehen gute Gründe zur Annahme, dass die Addition unter den hier eingehaltenen Reaktionsbedingungen über ein Allylcarbonium-Ion verläuft [18] [14]. Der Prozess wird schematisch und stark vereinfacht dargestellt durch



Als möglicher Austauschmechanismus kommt somit die Umkehrung des ersten dieser zwei Schritte in Frage. Ferner ist bekannt, dass unter ähnlichen Reaktionsbedingungen neben 2-Chlorpropen Allen gebildet wird, und dass dieses rascher als Propin Chlorwasserstoff addiert [19]:



Schliesslich erfolgt mit vergleichbarer Geschwindigkeit die Anlagerung von Chlorwasserstoff an 2-Chlorpropen:



Die Umkehrung des ersten Schrittes stellt einen weiteren Austauschmechanismus dar.

Wenn man die drei Mechanismen mit den Bildungsreaktionen von II-VIII durchexerziert, so erhält man die in den Tab. 4-6 zusammengestellten statistischen Gewichte für die durch Austausch entstehenden Modifikationen. Diese Zahlen beruhen auf den stark vereinfachenden Annahmen a) geringer Umsatz der Austauschreaktionen, b) keine kinetischen Isotopeneffekte, c) durch Austausch gebildetes HCl(DCl) reagiert nur mit Propin weiter.

Bei (B) und (C) entstehen Modifikationen mit «gemischten» Methylgruppen. Sie sind in den Tab. 4-6 bezeichnet mit dem gestrichenen Symbol der Modifikation, aus der sie durch Substitution eines Methyl-H(-D)-Atoms durch ein D(H)-Atom entstehen, z. B. I' = CH₃-CCl-CH₂D, V' = CD₃-CCl-CD₂H. Sie kommen in den Zahlen der Infrarotanalyse (Tab. 2) meistens als Summe mit der ungestrichenen Modifikation vor.

Das einfachste Bild zeigen die Bildungsreaktionen von IV und VIII (Tab. 4). Mechanismus (A) fällt als Erklärung des beobachteten Austausches ausser Betracht. (B) würde bedingen, dass d₃ ≈ 2 · VIII bei der Bildung von IV, d₃ ≈ 2 · IV bei

Tabelle 4. Statistik der Beimengungen für IV und VIII

Hauptprodukt	Beimengungen		
	III(d ₁) VII(d ₄)	VIII(d ₃) IV(d ₂)	IV'(d ₃) VIII'(d ₂)
Mechanismus			
A			
B	2	1	1
C	1	1	

Tabelle 5. Statistik der Beimengungen für III und VII

Hauptprodukt	Beimengungen			
	I(d ₀) V(d ₅)	I'(d ₁) V'(d ₆)	II(d ₂) VI(d ₄)	IV(d ₃) VIII(d ₃)
Mechanismus				
A	1			1
B		2	1	
C	1	3	1	1

Tabelle 6. Statistik der Beimengungen für II und VI

Hauptprodukt	Beimengungen					
	I(d ₀) V(d ₆)	II'(d ₂) VI'(d ₃)	III(d ₁) VII(d ₄)	III'(d ₂) VII'(d ₃)	IV(d ₂) VIII(d ₃)	VIII'(d ₂) IV'(d ₃)
Mechanismus						
A	1				1	
B	4	1		1		2
C	4		1		1	3

derjenigen von VIII ist. Tatsächlich ist aber $d_3 \approx \text{VIII}$, $d_1 \approx \text{III}$ im ersten, und $d_2 \approx \text{IV}$, $d_4 \approx \text{VII}$ im zweiten Fall, was Mechanismus (C) stützt.

Tab. 5 zeigt die Verhältnisse bei der Bildung von III(VII). (A) liefert kein II(VI), welches aber beobachtet wurde. Ferner wird nach (A) $d_0 \approx \text{I}$ ($d_5 \approx \text{V}$) vorausgesetzt, was ebenfalls nicht zutrifft. (B) fällt ohnehin ausser Betracht, weil IV und I (VIII und V) beobachtet wurden. (C) hingegen wird wiederum gestützt dadurch, dass $d_0 \approx 1/4 \cdot \text{I}$ ($d_6 \approx 1/4 \cdot \text{V}$) und $d_3 \approx \text{IV}$ ($d_3 \approx \text{VIII}$) ist. Im Infrarotspektrum der Modifikation VII sind zudem V und V' getrennt sichtbar, und es ist $V' > V$.

Beim Vergleich von Tab. 6 mit Tab. 2 ist zu beachten, dass in den Infrarotdaten VIII' als Summe mit I erscheint⁹⁾ und IV' als Summe mit V. Hier kann Mechanismus (A) nicht erklären, warum neben II(VI) als Beimengung III(VII) auftritt und weshalb $I > d_0$ ($V > d_5$) ist. (B) würde diese beiden Widersprüche beheben, liefert hingegen kein IV(VIII). Die Beobachtungen werden am besten wiederum durch (C) interpretiert, womit $\text{III} \approx \text{IV}$ ($\text{VII} \approx \text{VIII}$) und $\text{I} \approx d_1 + d_2 - \text{IV}$ ($\text{V} \approx d_5 + d_3 - \text{VIII}$) richtig vorausgesagt wird.

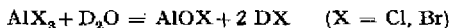
Diese Überlegenheiten scheinen zu zeigen, dass unter den hier eingehaltenen Reaktionsbedingungen die Austauschprozesse (A) und (B), die neben der Anlagerung der ersten Chlorwasserstoffmolekel einhergehen, gegenüber der normalen Addition vernachlässigbar langsam sind. Der beobachtete Deuteriumaustausch ist vielmehr auf den Mechanismus (C) zurückzuführen, der die Addition der zweiten Chlorwasserstoffmolekel konkurrenziert.

⁹⁾ Die «wagging»-Schwingung der Methylengruppe (w) und die der Methylgruppe (\bar{w}) sind bei VIII vertauscht. Bei I–VII ist $\nu_{17}(a'') \leftrightarrow \bar{w}$, $\nu_{18}(a'') \leftrightarrow w$, bei VIII hingegen $\nu_{17}(a'') \leftrightarrow w_{\text{VIII}}$, $\nu_{18}(a'') \leftrightarrow \bar{w}_{\text{VIII}}$. Daher kommt es, dass w_{VIII} (882 cm^{-1}) $> w_{\text{I}}$ (879 cm^{-1}) ist. Bei VIII', das eine leichtere Methylgruppe aufweist, ist offenbar die Reihenfolge normal, und es folgt daraus $w_{\text{VIII}'} < w_{\text{I}}$.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Gesuche Nr. 1948, 2629, 3040) sowie SANDOZ AG für finanzielle Unterstützung. Für diese Arbeit wurden Ergebnisse der Diplomarbeiten von W. GOOD (ETH 1960) und U. FRINGELI (ETH 1962) verwendet.

Experimenteller Teil

1. *Herstellung von DCl, DBr und DJ.* DCl wurde durch Umsetzung von SiCl_4 mit einem Überschuss von D_2O bei 20°C hergestellt [20]. Trennung von SiCl_4 erfolgte durch gewöhnliche Destillation bei -78° . Da es sich als schwierig erwies, SiCl_4 von gelöstem HCl zu befreien, wurde später die Umsetzung von AlCl_3 mit D_2O gemäss der Bruttogleichung



benützt, die auch zur Herstellung von DBr diente [21]. Die Aluminiumhalogenide wurden in einer Vakuumapparatur zuerst sublimiert bzw. destilliert und dann mit einer äquimolaren Menge D_2O versetzt. Nach 20 Std. wurde das Hydratisierungsprodukt mit der Flamme erhitzt und lieferte je nach Dauer des Ausheizens 50–90% DCl (DBr). Zur Herstellung von DJ bedienten wir uns der Umsetzung von D_2O mit Jod und rotem Phosphor [20]. Zur Reinigung passierte das Gas einen Turm mit Kupferwolle und wurde jeweils unmittelbar vor seiner Verwendung bei -78° destilliert.

2. *Herstellung von Propin- d_0 , $-d_1$, $-d_3$ und $-d_4$.* Propin- d_4 ($-d_0$) wurde erhalten durch Umsetzung von Mg_2C_3 mit D_2O (H_2O). Die experimentellen Details sind in einer früheren Arbeit beschrieben [22]. Inzwischen wurde gefunden, dass zur Herstellung von Mg_2C_3 anstelle von Pentan auch Butagas verwendet werden kann. Die Reaktionstemperatur ist dabei auf $710^\circ \pm 5^\circ$ zu erhöhen. Die übrigen Bedingungen und die Ausbeuten bleiben dieselben.

Propin- d_1 ($-d_3$) wurde durch Umsetzung des Quecksilbersalzes von Propin- d_0 ($-d_4$) mit 6N HCl (DCl) in H_2O (D_2O) hergestellt. Die Quecksilbersalze wurden mit einer Ausbeute von ca. 80% erhalten und nicht umkristallisiert. Reine, gelblichweisse Präparate lieferten mit Säure 80–90% erropin, währenddem solche, die mit roten Quecksilberverbindungen verunreinigt waren, nur 10–20% Propin und im übrigen Aceton gaben. Das Rohprodukt wurde mehrmals durch einen mit Silicagel und Natriumauflat gefüllten Turm geleitet, um es von Aceton und Salzsäure zu befreien.

3. *Anlagerungsreaktionen.* Als Reaktionsgefässe dienten Pyrexrohre, $d = 12/18$ mm, $l = 500$ mm. Sie wurden mit einer Spur Hydrochinon beschickt, bei der Anlagerung von HCl (DCl) und HBr (DBr) zudem mit 0,1–0,2 g HgCl_2 (HgBr_2), und dann mit einer O-Ring-Dichtung an die Vakuumapparatur angeschlossen. Das Rohrende wurde in flüssigen Stickstoff getaucht, ca. 50–100 mMol Halogenwasserstoff und die gleiche Menge Propin darin kondensiert und das Rohr unter Kühlung im Vakuum abgeschmolzen. Rohre mit HCl (DCl) wurden etwa 2 Std. bei Zimmertemperatur, dann 1–2 Tage bei 50° gehalten, Rohre mit HBr (DBr) und mit HJ (DJ) noch in gekühltem Zustand lichtdicht verpackt und dann 5–20 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Mit HJ (DJ) wurden auch Anlagerungen bei -78° und einer Reaktionszeit von etwa 20 Std. ausgeführt, wobei nur teilweise Addition eintrat. Als Katalysator wurde hier HgJ_2 verwendet.

4. *Trennung und Reinigung der Produkte.* Die Rohre wurden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufgebrochen, an die Vakuumapparatur angeschlossen, dann langsam bis zu Zimmertemperatur erwärmt und dadurch der Inhalt in einen gekühlten, mit einem Magnetrührer und einer Spur Hydrochinon beschickten Kolben destilliert. Durch langsame Verdampfung bei -78° konnten Reste von Halogenwasserstoff und Propin grösstenteils entfernt werden. Der Vorgang liess sich anhand des Dampfdrucks kontrollieren. Die 2-Halogenpropen-Fraktion wurde dann auf dieselbe Art bei 0° entnommen; sie enthielt als praktisch einzige Verunreinigung noch Propin bis zu einem Anteil von höchstens 5%.

Es wurde versucht, einige in grösserer Menge hergestellte Modifikationen durch Kolonnendestillation weiter zu reinigen, wobei sich aber meistens der Hauptteil des 2-Halogenpropens polymerisierte. Immerhin konnte bei -35° Chlorpropen ohne merkliche Verluste an einer PONBJELNIAK-Kolonnen im Vakuum destilliert werden. Als gute Reinigungsmethode erwies sich auch die langsame, fraktionierte Verdampfung bei -78° im Vakuum.

Die Proben wurden im Vakuum in Ampullen abgefüllt, die eine Spur Hydrochinon enthielten. In lichtdichten Umschlägen bei -30° aufbewahrt, zeigten sie innerhalb von zwei Jahren nur ein geringes Ausmass von Polymerisation.

SUMMARY

The normal addition of HX and DX (X = Cl, Br, I) to propyne- d_0 , - d_1 , - d_2 and - d_3 produces eight isotopic species of 2-halogenopropene by stereospecific *trans* addition. The stereochemistry of these products was established by a) the rotational structure of ethylenic CH-stretching bands, b) comparison of observed with calculated isotopic shifts for ν' fundamentals, and c) calculation of force constants for ν'' vibrations from the spectra of $:\text{CD}_2$ and $:\text{CH}_2$ species, which then were used to calculate the spectra of the $:\text{CDH}$ species. In the presence of peroxides HBr is added to give almost exclusively 1-bromo-1-propene. Exchange mechanisms accompanying the normal addition are discussed on the basis of the isotopic composition of the products, which was determined by mass and infrared spectroscopy. It is concluded that the processes $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}^+$ and $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\overset{+}{\text{C}}\text{CH}_2 + \text{H}^+$ must be slow compared to normal addition, and that the process responsible for the observed exchange is $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{Cl}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{Cl}=\text{CH}_2 + \text{H}^+$.

Institut für Physikalische Chemie
der E.T.H. Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. ALEXANDER, Principles of Ionic Reactions, p. 135, Wiley, N.Y. 1950; W. R. VAUGHAN R. L. CRAVEN, R. Q. LITTLE JR. & C. SCHOENTHALER, J. Amer. chem. Soc. 77, 1594 (1955); L. BURNELLE, Tetrahedron 20, 2403 (1964).
- [2] G. W. WHELAND, Advanced Organic Chemistry, 3. ed., p. 408, Wiley, N.Y. 1960.
- [3] R. FRIEDRICH, Liebigs Ann. Chem. 279, 320 (1883).
- [4] A. MICHAEL & G. H. SCHADINGER, J. org. Chemistry 4, 128 (1939).
- [5] A. MICHAEL, J. prakt. Chem. [2] 52, 289 (1895).
- [6] G. DREFAHL & C. ZIMMER, Chem. Ber. 93, 505 (1960).
- [7] E. BERGMANN & A. WEIZMANN, Chem. Reviews 29, 553 (1941).
- [8] M. J. S. DEWAR & R. C. FAHEY, J. Amer. chem. Soc. 85, 3645 (1963).
- [9] H. HUNZIKER & Hs. H. GÜNTARD, Spectrochim. Acta 21, 51 (1965).
- [10] M. S. KHARASCH, J. G. McNAB & M. C. McNAB, J. Amer. chem. Soc. 57, 2463 (1935).
- [11] F. R. MAYO & CH. WALLING, Chem. Reviews 27, 351 (1940).
- [12] P. S. SKELL & R. G. ALLEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 5997 (1958).
- [13] P. S. SKELL & R. G. ALLEN, J. Amer. chem. Soc. 86, 1559 (1964).
- [14] K. GRIESBAUM, Angew. Chem., internat. Edit. 3, 697 (1964).
- [15] F. R. MAYO & J. J. KATZ, J. Amer. chem. Soc. 69, 1339 (1947).
- [16] K. E. HARWELL & L. F. HATCH, J. Amer. chem. Soc. 77, 1682 (1955).
- [17] G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, p. 468, Van Nostrand, N.Y. 1945; R. M. BADGER & L. R. ZUMWALT, J. chem. Physics 6, 711 (1938).
- [18] E. S. GOULD, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, p. 516, Holt, N.Y. 1959.
- [19] T. L. JACOBS & R. N. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 82, 6397 (1960).
- [20] K. CLUSIUS & G. WOLF, Z. Naturforsch. 2a, 495 (1947).
- [21] R. C. WACKHER & H. PINES, J. Amer. chem. Soc. 68, 1642 (1946).
- [22] H. HUNZIKER, W. GOOD, R. MEYER & Hs. H. GÜNTARD, Helv. 45, 59 (1962).