

Herstellung von Vinylfluoriden

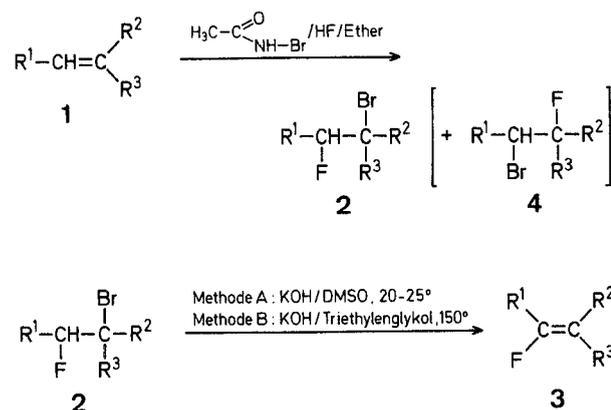
Lothar ECKES, Michael HANACK*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II, D-7400 Tübingen, Germany

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Erzeugung von Vinylkationen durch Solvolyse-Reaktionen¹ benötigten wir Vinylfluoride der Struktur **3**. Diese sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden², eine allgemeine Methode zu ihrer Synthese existiert bisher nicht.

Wir berichten über eine einfache Herstellungsmethode für Vinylfluoride (**3**) durch Addition von Bromfluorid (BrF) an Alkene (**1**) und anschließende Dehydrobromierung der intermediären BrF-Addukte (**2**).

Wegen seiner Instabilität³ kann Bromfluorid nicht direkt zur Synthese eingesetzt werden. Die Bromfluorierung eines Olefins kann aber durch *in-situ*-Erzeugung des Bromfluorids aus *N*-Bromoacetamid und Fluorwasserstoff in absolutem Ether (nach Bowers⁴) oder aus *N*-Bromosuccinimid bzw. Brom/Silbernitrat in Fluorwasserstoff/Tertiäramin-Gemischen (nach Olah⁵) erfolgen.



Bei der von uns angewandten Methode nach Bowers läßt man eine Lösung des Alkens **1** in Ether bei -78° zu einer Lösung von *N*-Bromoacetamid und Fluorwasserstoff in Ether tropfen. Nach mehrstündigem Rühren, Erwärmen auf

Raumtemperatur und Aufarbeiten erhält man die *vic*-Bromofluoroalkane **2** als orangefarbene Öle in hoher Ausbeute (Tabelle 1). Die Addition erfolgt mit hoher Regioselektivität: so wird z. B. aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methylpropen (**1h**) das Addukt **2h** in 74%iger Ausbeute erhalten und daneben das Addukt **4h** nur in 5%iger Ausbeute.

Untersuchungen über den Mechanismus der BrF-Addition an Olefine sind nicht beschrieben, es wird aber ein ionischer Prozeß analog zur elektrophilen Addition von Halogenen an Olefine angenommen⁶. Die Addition erfolgt stereospezifisch *trans*, und die Richtung der Addition an unsymmetrische Olefine entspricht der Polarität der Doppelbindung⁷.

Die Dehydrobromierung der BrF-Addukte zu den entsprechenden Vinylfluoriden (**3**) wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt (Tabelle 2). Als geeignete Methode hat sich die Abspaltung in einer Mischung aus Kaliumhydroxid und Dimethylsulfoxid erwiesen, für niedrig siedende Fluoride besitzt dagegen die Dehydrobromierung in Kaliumhydroxid/Triglykol Vorteile. Die Vinylfluoride wurden säulenchromatographisch, über präparative Gas-Chromatographie oder destillativ gereinigt (Tabelle 2), die Strukturzuordnung und gegebenenfalls die Bestimmung der Stereochemie erfolgte durch ¹H- und ¹³C-N.M.R.-Spektrometrie⁷.

vic-Bromofluoroalkane (**2**); allgemeine Synthese-Vorschrift:

In einer 500-ml-Polyethylen-Weithalsflasche wird *N*-Bromoacetamid (28 g, 0.2 mol) in absolutem Ether (200 ml) suspendiert und die Suspension auf -78° gekühlt. Unter Rühren kondensiert man während 40 min Fluorwasserstoff (20 ml, 1 mol) ein, wonach das *N*-Bromoacetamid vollständig gelöst ist. Zu der farblosen Lösung läßt man unter starkem Rühren eine Lösung des Alkens **1** (0.18 mol) in absolutem Ether (100 ml) tropfen. Das Gemisch wird 2–3 h bei -78° , dann 2–4 h bei 0° und zum Schluß bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung bereitet man eine Lösung von Kaliumcarbonat (300 g) in Eis/Wasser (1000 ml), überschichtet diese Lösung mit Ether (300 ml) und gibt hierzu vorsichtig das orangefarbene Reaktionsgemisch. Die organische Phase wird isoliert und die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt **2** als orangefarbenes Öl zurückbleibt. Die Reinigung kann durch Destillation im Vakuum erfolgen. Für die Weiterverarbeitung ist jedoch im allgemeinen eine Reinigung des Produktes nicht erforderlich.

Tabelle 1. *vic*-Bromofluoroalkane^a (**2**) aus Alkenen (**1**) und *N*-Bromoacetamid/Fluorwasserstoff in Ether

| 2 | R ¹ | R ² | R ³ | Reaktionszeiten [h] | | | Ausbeute [%] | Kp/torr | ¹ H-N.M.R. (CCl ₄) δ [ppm] |
|---|---|-----------------|---|---------------------|----|-----|----------------|----------------|--|
| | | | | -78° | 0° | 20° | | | |
| a | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | H | H | 3 | 2 | — | 69 | 95–103°/20 | 0.84–2.17 (m, 13H); 3.21–5.18 (m, 3H) |
| b | C ₆ H ₅ | H | H | 3 | 2 | — | 87 | 42–44°/0.07 | Lit. ⁷ |
| c | 4-H ₃ C–C ₆ H ₄ | H | H | 3 | 2 | — | 83 | — ^d | 2.35 (s, 3H); 3.15–3.83 (m, 2H); 5.0–6.05 (m, 1H); 7.16 (s, 4H) |
| d | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | CH ₃ | H | 2 | 4 | 4 | 63 | — ^d | 5.41 (dd, ² J _{HF} = 46 Hz, ³ J _{HH} = 6 Hz) |
| e | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | H | CH ₃ | 2 | 4 | 4 | 63 | — ^d | 5.41 (dd, ² J _{HF} = 46 Hz, ³ J _{HH} = 6 Hz) |
| f | 4-H ₃ C–C ₆ H ₄ | H | CH ₃ | 2 | 4 | 4 | 60 | — ^d | 5.39 (dd, ² J _{HF} = 46 Hz, ³ J _{HH} = 6 Hz) |
| g | 4-H ₃ C–C ₆ H ₄ | CH ₃ | CH ₃ | 2 | 2 | 6 | 69 | — ^d | 5.34 (d, ² J _{HF} = 44 Hz) |
| h | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | CH ₃ | CH ₃ | 2 | 2 | 6 | 74 | — ^d | 5.38 (d, ² J _{HF} = 44 Hz) |
| i | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | CH ₃ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | 2 | 2 | 6 | 95 | — ^d | 5.87 (d, ² J _{HF} = 44 Hz) |
| j | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | H | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | 2 | 2 | 6 | 95 | — ^d | 5.45 (dd, ² J _{HF} = 47 Hz, ³ J _{HH} = 9 Hz) |
| k | <i>c</i> -C ₃ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | 2 | 2 | 6 | — ^c | — ^d | 3.25 (dd ^b , ² J _{HF} = 47 Hz, ³ J _{HH} = 8 Hz) |
| l | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | CH ₃ | CH ₃ | 2 | 2 | 6 | 61 | 48–52°/18 | 3.87 (dd, ² J _{HF} = 16 Hz, ³ J _{HH} = 3 Hz) |

^a Weitere BrF-Addukte s. Lit.⁷.

^b Zuordnung wegen überlagerter Signale nicht sicher.

^c Ausbeute wurde nicht bestimmt, s. Tabelle 2.

^d Das Produkt wurde nicht destilliert.

Tabelle 2. Vinylfluoride (3) aus *vic*-Bromofluoroalkanen (2)

| 3 | R ¹ | R ² | R ³ | Me- thode | Ausbeute [%] 2→3 | 1→2→3 | Reinigung durch | Reinheit [%] | Kp/torr | Summenformel ^a (Mol.-Gew.) |
|---|---|---|-----------------|--------------|---------------------|-------|-----------------------------|-----------------|-------------|--|
| b | C ₆ H ₅ | H | H | B | 73 | 63 | Destillation | >98 | 45–46°/14 | C ₈ H ₇ F (122.1) |
| c | 4-H ₃ C–C ₆ H ₄ | H | H | A | 87 | 72 | präp. G.L.C. ^{b,c} | >98 | — | C ₉ H ₉ F (136.2) |
| d | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | H | H | A | 82 | 40 | präp. G.L.C. ^{b,c} | >98 | — | C ₉ H ₉ FO (152.2) |
| f | 4-H ₃ C–C ₆ H ₄ | CH ₃ | H | B | 65 | 39 | präp. G.L.C. ^{b,c} | >98 | 104–107°/35 | C ₁₀ H ₁₁ F (150.2) |
| g | 4-H ₃ C–C ₆ H ₄ | CH ₃ | CH ₃ | B | 61 | 42 | präp. G.L.C. ^{b,c} | >98 | 93–95°/16 | C ₁₁ H ₁₃ F (164.2) |
| h | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | CH ₃ | CH ₃ | A | 74 | 55 | Destillation | >98 | 59–61°/0.05 | C ₁₁ H ₁₃ FO (180.2) |
| j | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | H | A | 83 | 79 | präp. G.L.C. ^{b,d} | 98 | — | C ₁₃ H ₁₇ FO (208.3) |
| i | 4-H ₃ CO–C ₆ H ₄ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | CH ₃ | A | 65 | 62 | Destillation | 95 | 82–85°/0.2 | C ₁₄ H ₁₉ FO (222.3) |
| k | <i>c</i> -C ₃ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | A | — | 12 | präp. G.L.C. ^{b,c} | 90 | — | C ₇ H ₁₁ F (114.2) |
| a | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | H | H | B | 80 | 55 | Destillation | >98 | 110°/760 | C ₈ H ₁₅ F (130.2) |

^a Molekulargewicht durch Massenspektroskopie bestimmt.^b 2-m-Säule, 1/4 Zoll, Carbowax 20 M, 10% auf Chromosorb PAW 60–80 mesh, WLD.^c 185°, He-Strom 10 ml/14 sec.^d 195°, He-Strom 10 ml/12 sec.^e 80°, He-Strom 10 ml/11 sec.

Tabelle 3. I.R.- und N.M.R.-Daten der Vinyl-fluoride 3

| 3 | I.R. (Film) ν _{max} [cm ⁻¹] | ¹ H-N.M.R. (CCl ₄) δ [ppm] | ¹⁹ F-N.M.R. (CCl ₃ F) φ [ppm] |
|-------|---|---|--|
| a | 1700 s (F–C=C); 2920 s; 1495 s; 1275 w | 0.8–2.45 (m, 13H, CH ₃ , 5 CH ₂); 3.67–4.63 (m, 2H, C=CH ₂) | |
| b | 1660 s (F–C=C); 3080 w; 1520 m; 1285 s | 4.47–5.30 (m, 2H, C=CH ₂); 7.18–7.67 (m, 5H _{arom}) | |
| c | 1660 s (F–C=C); 3020 w; 2900 w; 1530 s; 1290 s | 2.32 (s, 3H, CH ₃); 4.42–5.35 (m, 2H, C=CH ₂); 6.80–7.35 (m, 4H _{arom}) | |
| d | 1650 m (F–C=C); 2930 w; 1610 s; 1515 s; 1260 s | 3.88 (s, 3H, OCH ₃); 4.37–5.30 (m, 2H, C=CH ₂); 6.82–7.61 (m, 4H _{arom}) | 107.3 (m) |
| f (Z) | 1680 m (F–C=C); 2980 w; 1610 w; 1515 s; 1350 s | 1.76 (dd, 3H, C=C–CH ₃ , ³ J _{HH} =7.5 Hz, ⁴ J _{HF} =2.5 Hz); 2.85 (s, 3H, Ar–CH ₃); 5.02– 5.78 (d q, 1H, C=C–H, ³ J _{HH} =7.5 Hz, ⁴ J _{HF} =22 Hz); 7.07–7.53 (m, 4H _{arom}) | |
| g | 1695 w (F–C=C); 2900 m; 1515 s; 1300 s; 1105 s | 1.80 [2 d (überlagert), 6H, C=C(CH ₃) ₂ , ⁴ J _{HF} =3.5 Hz]; 2.37 (s, 3H, Ar–CH ₃); 7.04– 7.43 (m, 4H _{arom}) | 105.6 (m) |
| h | 1705 m (F–C=C); 2950 m; 1630 s; 1300 s; 1260 s | 1.78 [2 d (überlagert), 6H, C=C(CH ₃) ₂ , ⁴ J _{HF} =3.5 Hz]; 3.78 (s, 3H, OCH ₃); 6.71–7.40 (m, 4H _{arom}) | 104.8 (m) |
| i | | 0.92 [s, 9H, C(CH ₃) ₃]; 1.78 (s, 3H, C=C– CH ₃); 3.78 (s, 3H, OCH ₃); 6.67–7.35 (m, 4H _{arom}) | |
| j (Z) | 1695 w (F–C=C); 2950 m; 1635 s; 1535 s; 1240 s | 0.97 [s, 9H, C(CH ₃) ₃]; 3.79 (s, 3H, OCH ₃); 5.36 (d, 1H, C=C–H, ³ J _{HF} =24 Hz); 6.70– 7.39 (m, 4H _{arom}) | |
| k | 1720 s (F–C=C); 2950 s; 1190 s; 1130 s | 0.47–0.82 (m, 4H, sekundäre Cyclopropyl-H); 1.20–1.90 [m, 7H, (überlagert), C=C(CH ₃) ₂ , 1 tertiäres Cyclopropyl-H] | |

Vinylfluoride (3) aus *vic*-Bromofluoroalkanen (2); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A: Dehydrobromierung mit Kaliumhydroxid/Dimethylsulfoxid: Kaliumhydroxid (4.96 g, 90 mmol) wird in absolutem Dimethylsulfoxid (100 ml) gelöst. Hierzu läßt man unter Stickstoff und unter Rühren bei 0° (Eiskühlung) eine Lösung des *vic*-Bromofluoroalkans 2 (30 mmol) in Dimethylsulfoxid (50 ml) langsam zutropfen. Das Gemisch wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Eis/Wasser gegeben und das so erhaltene Gemisch mehrmals mit Pentan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Destillation im Vakuum oder präparative Gas-Chromatographie (G.L.C.).

Methode B: Dehydrobromierung mit Kaliumhydroxid/Triethylenglykol: In einer Destillationsapparatur wird Kaliumhydroxid (20 g, 0.36 mol) bei 100° in Triglykol (100 ml) gelöst. Hierzu läßt man bei 25 torr und 150° (Badtemperatur) unter starkem Rühren eine Lösung des *vic*-Bromofluoroalkans 2 (0.05 mol) in Triglykol (10 ml) tropfen, wobei man das entstehende Vinylfluorid 3 in einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Vorlage auffängt. Die organische Phase des Destillates wird vom mit-destillierten Wasser abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Eingang: 9. September 1977

* Korrespondenzautor.

¹ M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **9**, 364 (1976).

- ² D. H. Barton et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 739.
M. Schlosser, B. Saphic, C. Tarchini, Le Van Chau, *Angew. Chem.* **87**, 346 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 365 (1975).
Z. Rappoport, N. Ronen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 955.
- ³ O. Ruff, A. Braida, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **214**, 81 (1933).
- ⁴ A. Bowers, L. C. Ibanez, E. Denot, R. Becerra, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4001 (1960).
- ⁵ G. A. Olah, M. Nojima, J. Kerekes, *Synthesis* **1973**, 780.
- ⁶ C. M. Sharts, W. A. Sheppard, *Org. React.* **21**, 147 (1974).
- ⁷ L. Eckes, M. Hanack, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ⁸ L. D. Hall, D. L. Jones, J. F. Manville, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 1787.

0039-7881/78/0332-0219 \$ 03.00

© 1978 Georg Thieme Publishers