

cis-1,2-DICYAN-1,2-DIFLUOR-ÄTHYLEN

K. WALLENFELS und F. WITZLER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Bg.

(Received in Germany 25 July 1966; accepted for publication 12 August 1966)

Zusammenfassung—Durch Dampfphasenfluorierung von Dichlorfumarsäuredinitril an einer Alkali-Erdalkalifluorid-Mischung entstehen Difluormaleinsäuredinitril, Chlorfluormaleinsäuredinitril und Chlorfluorfumarsäuredinitril. Einige Umwandlungsprodukte des Difluormaleinsäuredinitrils werden beschrieben.

Abstract—Vapour phase fluorination of dichlorofumaric acid dinitrile by a mixture of fluorides of alkaline/alkaline earth metals yields the dinitriles of difluoromaleic acid, chlorofluoromaleic acid and chlorofluorofumaric acid. Some reaction products of difluoromaleic acid dinitrile are described.

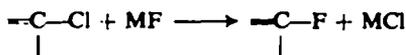
NEBEN der direkten Fluorierung ist der Halogenaustausch die wichtigste Methode, um Fluorverbindungen herzustellen. Chloranil tauscht z.B. alle vier Chloratome bei der Sublimation durch eine heisse Schicht von Kaliumfluorid bei 250° aus.¹ Auch aromatisch gebundenes Chlor lässt sich in Verbindungen, welche durch geeignete Nitrosubstitution aktiviert sind, relativ leicht durch Fluor ersetzen, indem man die Verbindungen in aprotischen Lösungsmitteln hoher DK mit Kaliumfluorid erhitzt.²

Beiden Verfahren sind hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf unterschiedliche Verbindungstypen Grenzen gezogen. Einerseits ist dieser Substituentenaustausch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nur in Systemen möglich, bei welchen in einem relativ stabilen Übergangszustand mit tetraedrischer Anordnung der Substituenten die Bergung der mit dem Fluoridion hereinkommenden negativen Ladung möglich ist, d.h. wenn in Konjugation zum trigonal verknüpften Halogen eine aktivierende Gruppe wie eine Carbonylfunktion oder eine Nitrogruppe steht. Wir zeigen in dieser und in einer folgenden Arbeit, dass die Cyanfunktion die gleichen Dienste tut. Andererseits lässt sich die Methode nur anwenden, wenn Ausgangsmaterial und Produkt sich unzersetzt genügend hoch erhitzen lassen und—beim Arbeiten ohne Lösungsmittel—nicht zu früh und nicht zu spät verdampfen, oder wenn durch Druckveränderung in der Reaktionszone die optimale Kontaktzeit mit dem Halogenaustauscher gewährleistet werden kann.

Wir beschreiben in dieser Arbeit die Anwendung des Halogenaustauschverfahrens zur Herstellung einiger ungesättigter Fluorverbindungen der aliphatischen Reihe.

Zur Methode des Halogenaustauschs an festem KF

Für die Austauschreaktion



in welcher M = Na oder K ist, wird der Austausch im angegebenen Sinn kontrolliert durch die Differenz der freien Energien, welche bei den Salzpaaren NaF/NaCl und KF/KCl besteht. Auch die Differenz der Gitterenergien der betreffenden Salzpaare

¹ K. Wallenfels und W. Draber, *Chem. Ber.* **90**, 2819 (1957).

² G. C. Finger, M. J. Gortakowski, R. H. Shiley und R. H. White, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 94 (1959);

G. C. Finger und C. W. Kruse, *Ibid.* **78**, 6034 (1956).

ist in die Betrachtung einzubeziehen.¹ Mit zunehmendem Kationenradius der Metallfluoride wird aufgrund dieser Überlegung der Austausch begünstigt. Damit stimmt es überein, daß Cäsiumfluorid sowohl bei der Reaktion in der Gasphase als auch in Lösungsmitteln² den anderen Alkalifluoriden überlegen ist. Auch hinsichtlich der Steigerung der Austauschfähigkeit des Kaliumfluorids durch Zusatz von anderen Metallfluoriden lässt sich der Ionenradius der Kationen mit der Steigerung der Austauschaktivität in Beziehung setzen. BeF_2 erwies sich als wirksamer als MgF_2 . Beide Fluoride bilden mit KF Mischkristalle.⁴ In den Fluoridmischungen, die zur Überführung des BeO in das Fluorid mit wässriger Flußsäure behandelt wurden, dürfte außer wechselnden Mengen Eisen, die aus dem hierbei benützten eisernen Gefäß in die Mischung gelangen, auch KHF_2 enthalten sein, dessen besondere Eignung als Fluoriddonor schon bekannt ist.⁵

Zur Darstellung von 1,2-Dicyan-1,2-difluor-äthylen aus der analogen Chlorverbindung leitet man deren Dämpfe mit Hilfe eines Stromes von trockenem Stickstoff durch eine Schicht der erhitzten Alkali-/Erdalkalifluoridmischung. Die Reaktionsprodukte, welche den Ofen gasförmig verlassen, werden in einer tiefgekühlten Vorlage kondensiert. Die Analyse des Kondensats zeigt, dass kein vollständiger Halogenaustausch eingetreten ist. Je nach Temperatur und Druck erhält man bei unterschiedlicher Gesamtausbeute wechselnde Fluorgehalte im Reaktionsprodukt. Die Destillation mit der Kolonne erweist dieses als ein Gemisch aus zwei Komponenten, von denen die niedriger siedende (Sdp._{760} 79–80°) den für Dicyandifluor-äthylen erwarteten Fluorgehalt aufweist, während die höher siedende (Sdp._{760} 123–124°) das Chlorfluordicyanäthylen ist. Als optimale Bedingungen für die Halogenaustauschreaktion wurden 250° im Reaktionsrohr bei einem geringen Vakuum von 745 Torr ermittelt (siehe Tab. 1).

TABELLE 1. FLUORIERUNG VON DICHLORFUMARSÄUREDINITRIL

| Temp | Druck (Torr) | Ausbeute | |
|------|-----------------|------------------|--------------------|
| | | % Difluorverbdg. | % Monofluorverbdg. |
| 250° | 745 | 14.0 | 61.5 |
| 250° | 755 | 6.0 | 26.0 |
| 300° | 745 | — | — |
| 250° | 730 | 1.5 | 12.0 |

(60% Ausgangsverbdg.)

Im Gaschromatogramm erwies sich die Difluorverbindung als einheitlich, während das Chlorfluordicyanäthylen eine Doppelbande zeigte. Es ist naheliegend anzunehmen, dass in der Difluorverbindung das Reaktionsprodukt sterisch einheitlich, in der gemischten Halogenverbindung als Mischung aus cis- und trans-Form vorliegt.

Das IR-Spektrum der Difluorverbindung zeigt eine intensive scharfe Bande bei 1620 cm^{-1} entsprechend der Valenzschwingung für eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit cis-Anordnung der Substituenten. Zur weiteren Bestätigung dieser Annahme wurde das Dipolmoment bestimmt. Die DK-Messung nach der Brückenmethode von

¹ M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe, *Advances in Fluorine Chemistry* Band 3; S. 235, Butterworths (1963).

⁴ H. Remy, *Lehrbuch d. Anorg. Chemie* Band I. Leipzig (1950).

⁵ G. Olah, S. Kuhn und S. Beke, *Chem. Ber.* **89**, 862 (1956).

Schupp und Mecke⁶ ergab $\mu = 1.75 \pm 0.10$ D. Berechnet man das Dipolmoment nach den Regeln der Vektoraddition für cis-1,2-Dicyan-1,2-difluor-äthylen unter Annahme eines Winkels von 125.2° zwischen der C=C-Doppelbindung und den C—F- sowie den C—CN-Bindungen⁷ und der für aliphatische Verbindungen bekannten Bindungs- und Gruppenmomente,⁸ so erhält man als theoretischen Wert $\mu = 1.71$ D. Die gute Übereinstimmung des experimentellen Wertes mit dem berechneten zeigt, dass die erhaltene Difluorverbindung die cis-Struktur aufweist. Die energetische Bevorzugung von cis-Strukturen fluorsubstituierter Äthylenderivate wurde schon früher festgestellt.⁹

Während im trans-Dichlordicyanäthylen auch unter energischen Reaktionsbedingungen nur ein Halogenatom durch einen basischen Rest wie Morpholin ersetzbar ist,¹⁰ werden bei der cis-Difluorverbindung beide Fluoratome gegen Morpholinreste ausgetauscht. Die Reaktion erfolgt schon bei Zimmertemperatur; führt man sie in Äther als Lösungsmittel durch, so kommt dieser zu heftigem Sieden. In quantitativer Ausbeute entsteht 1,2-Dicyan-1,2-dimorpholino-äthylen. Die von uns erhaltene Verbindung schmilzt bei 135.4° und weist eine Bande bei 1570 cm^{-1} auf, welche der C=C-Doppelbindung zuzuordnen ist. Diese besitzt also die cis-Struktur wie die Ausgangsverbindung. Die von Ruske und Ruske¹¹ beschriebene Verbindung gleicher Zusammensetzung stellt die trans-Verbindung dar; sie schmilzt bei $277.5\text{--}278^\circ$ und weist die erwähnte, für das von uns dargestellte Isomere charakteristische Bande im IR-Spektrum nicht auf.

Dicyandifluoräthylen liess sich mit 90% iger Schwefelsäure bei 60° im Verlauf von 7 h zum Diamid und dieses mit 50% iger Schwefelsäure bei 100° zur Dicarbonsäure hydrolysieren. Diese schmilzt im analysenreinen Zustand bei 252° . Dieser Schmelzpunkt liegt wesentlich höher als der für Difluormaleinsäure beschriebene ($219\text{--}220^\circ$).¹² Dies zeigt, dass bei der Hydrolyse weitgehende Isomerisierung zur trans-Form eintritt, welche bei $268\text{--}270^\circ$ schmilzt.¹³

Chlorfluordicyanäthylen und Dicyandifluoräthylen liefern mit Cyclopentadien Diels-Alder-Addukte. Die Reaktionsfähigkeit ist allerdings bei den halogensubstituierten Cyanäthylenen verglichen mit Tetracyanäthylen stark herabgesetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung des Halogenaustauschers. 1000 g KF, 200 g CaF₂, 10 g NiCO₃, 10 g FeCl₃ und 2.5 g BeO werden fein verrieben und miteinander gemischt. In einer eisernen Schale versetzt man diese Mischung in kleinen Portionen mit 250 g HF (40%). Infolge der Bildung von KHF₂ tritt starke Erwärmung ein. Man mischt gut durch und entwässert zunächst durch Erhitzen mit kleiner Flamme. Nach dem Erstarren der Masse wird mit mehreren Bunsenbrennern 8 h erhitzt. Die heisse Mischung wird grob zerkleinert und anschliessend in der Kugelmühle zu einem feinen Pulver zermahlen. Der zerkleinerte Halogenaustauscher ist sehr hygroskopisch, was beim Umfüllen zu berücksichtigen ist.

1,2-Dicyan-1,2-difluor-äthylen und 1-Chlor-2-fluor-1,2-dicyan-äthylen. 50.5 g Dichlorfumarsäuredinitril wurden in einen mit Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehenen Kolben gefüllt, der mit dem Reaktionsofen¹ verbunden wurde. Durch die Apparatur leitete man sodann einen

⁶ R. Schupp und R. Mecke, *Z. Elektrochem.* **52**, 40 (1948).

⁷ W. F. Edgell, P. A. Kinsey und J. W. Amy, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2691 (1957).

⁸ H. A. Staab, *Einf. i.d. theor. org. Chemie* S. 252. Weinheim (1959).

⁹ H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **93**, 1697 (1960).

¹⁰ Diplomarbeit F. Witzler, Freiburg 1960.

¹¹ W. Ruske und E. Ruske, *Chem. Ber.* **91**, 2496 (1958).

¹² M. S. Raasch, R. E. Miegel und J. F. Castle, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2678 (1959).

Stickstoffstrom von 0.4 l/min und brachte die ausgeheizte Halogenaustauscherschicht auf 250°. Am Ofenausgang wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe ein Druck von 745 Torr aufrechterhalten. Darauf wurde der Kolben mit dem Dichlorfumarsäuredinitril auf 180° gebracht. Im Verlauf von 5 h sammelten sich in der tiefgekühlten Vorlage 55 g eines Produktes, das aus Dicyandifluoräthylen, Chlorfluordicyanäthylen und unverändertem Ausgangsmaterial bestand. Die Reaktionsprodukte liessen sich durch fraktionierte Destillation über eine Mikrokolonne bei Normaldruck trennen. Es wurden so 5 g 1,2-Dicyan-1,2-difluor-äthylen (Sdp.₇₆₀ 79–80°) (12.8%) und 30 g 1-Chlor-2-fluor-1,2-dicyan-äthylen (Sdp.₇₆₀ 123–124°) (67%) erhalten. Der Verlust betrug 20.2%. Das Monofluorprodukt liess sich erneut zur Fluorierung einsetzen. Dabei wurden dann unter den gleichen Bedingungen 14.3% Difluorverbindung neben 80.5% Ausgangsprodukt erhalten. Der Verlust betrug 5.2%. (C₂F₂N₂ (114.06) Ber: C, 42.12; F, 33.31; N, 24.56; Gef: C, 41.95; F, 33.19; N, 24.38%. C₂ClFN₂ (130.45) Ber: C, 36.80; Cl, 27.20; F, 14.55; N, 21.45; Gef: C, 37.06; Cl, 27.37; F, 14.38; N, 21.15%.)

1,2-Dicyan-1,2-dimorpholino-äthylen. Zu einer Lösung von 2.85 g Dicyandifluoräthylen in 30 ccm Äther wurde unter Kühlung eine Lösung von 8.7 g Morpholin in 30 ccm Äther getropft. Es erfolgte eine lebhaftere Reaktion unter Gelbfärbung und Bildung eines Niederschlages. Nach einer Stunde bei 20° wurde mit Wasser gewaschen, filtriert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther i.Vak. abgezogen. Der Eindampfrückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 6.2 g vom Schmp. 135.4°; 97%. (C₁₀H₁₀N₄O₂ (248.30) Ber: C, 58.05; H, 6.50; N, 22.56; Gef: C, 58.20; H, 6.47; N, 22.74%.)

Difluormaleinsäurediamid. 5 g Dicyandifluoräthylen wurden mit 30 ccm 90% iger H₂SO₄ bei 60° 5 h lang turbinert. Nach dem Abkühlen goss man auf Eis und filtrierte das ausgefallene Diamid ab. Es wurde aus viel heissem Wasser umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 190° ohne zu schmelzen; Ausbeute 6 g; 91%. (C₂H₂F₂N₂O₂ (150.09) Ber: C, 32.00; H, 2.68; F, 25.31; N, 18.66; Gef: C, 31.35; H, 2.56; F, 25.00; N, 18.83%.)

Difluorfumarsäure. 6 g Difluormaleinsäurediamid wurden mit 50 ccm 50% iger H₂SO₄ unter Rühren 5 h lang auf 100° erwärmt. Nach dem Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser extrahierte man 100 h mit Äther am Kutscher-Stuedel, trocknete die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Es hinterblieb ein weisses Pulver, welches keinen Stickstoff mehr enthielt. Schmp. 252°, 5 g; 75%. (C₂H₂F₂O₄ (152.06) Ber: F, 24.99; Gef: F, 24.18%.)

Bicyclo-(2,2,1) 2,3-dicyan-2,3-difluor-hepten-(5). Zu einer Lösung von 11.4 g Dicyandifluoräthylen in 40 ccm Benzol wurden 6.6 g frisch destilliertes Cyclopentadien in 30 ccm Benzol gelöst zugegeben und die Mischung 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit goss man vom ausgefallenen Dimeren des Cyclopentadiens ab und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Es hinterblieb ein zäher Rückstand, der sich beim Erwärmen in 140 iger Petroläther löste und beim Abkühlen zunächst wieder als Öl abgeschieden wurde. Nach längerem Kratzen mit dem Glasstab konnte Kristallisation erreicht werden. Die Substanz wurde als weisses mikrokristallines Pulver erhalten. Schmp. 85–86°, 4.5 g; 25%. (C₇H₂F₂N₂ (180.15) Ber: F, 21.09; N, 15.55; Gef: F, 20.95; N, 15.43%.)

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die ständige Förderung unserer Arbeiten durch finanzielle Unterstützung, der Farbwerke Höchst AG für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.