

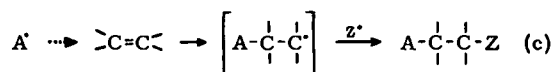
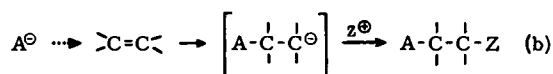
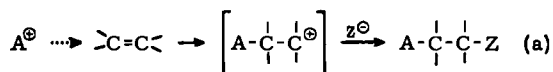
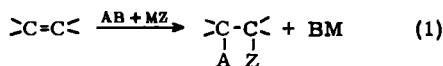
Konjugierte Additionen in Fluorwasserstoff

Von L. S. German und I. L. Knunyantz^{1*}

In wasserfreiem Fluorwasserstoff lassen sich an Verbindungen mit CC-Doppelbindungen in einem Schritt Fluor und ein anderer Substituent anlagern. Auf diese Weise sind u.a. α -fluorierte β -Halogen-, β -Alkyl-, β -Nitro- und β -Aminoverbindungen zugänglich, aber auch – teilweise durch Sekundärreaktionen – fluorierte Äther, Alkohole, Ester und Carbonsäuren. Durch konjugierte „Hypofluorierung“ in Gegenwart von Oxeniumionen können β -Fluoralkohole erhalten werden.

1. Einleitung

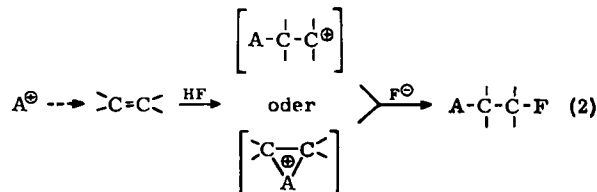
Es gibt mehrere Möglichkeiten zur Synthese fluororganischer Verbindungen mit funktionellen Gruppen. Man kann z.B. zunächst die gewünschte Anzahl von Fluoratomen und anschließend eine funktionelle Gruppe in ein (einfaches) organisches Molekül einführen oder auch eine Verbindung fluorieren, welche bereits eine funktionelle Gruppe enthält. Unter den Verfahren zur gleichzeitigen Einführung von Fluor und einer funktionellen Gruppe nimmt die konjugierte Addition an Olefine unter Teilnahme von Fluoridionen einen besonderen Platz ein. „Konjugiert“ soll eine Addition genannt werden, bei der sich an die Doppelbindung zwei Substituenten addieren, die in den Ausgangsverbindungen nicht miteinander verbunden waren [Gl. (1)].



Diese Reaktionen können (a) elektrophil, (b) nucleophil und (c) radikalisch verlaufen. Bei Reaktionen des ionischen Typs muß das angreifende Teilchen A nicht notwendig eine volle Ladung tragen; AB könnte sehr wohl ein polares Molekül sein, in dem ausreichend elektrophile [Fall (a)] oder nucleophile [Fall (b)] Zentren vorhanden sind.

In diesem Aufsatz sollen elektrophile konjugierte Additionen besprochen werden, bei denen Fluoridionen aus Fluorwasserstoff das intermediäre Kation stabilisieren [Fall (a) mit $MZ = HF$, Gl. (2)].

Der Fluorwasserstoff dient in diesem Prozeß auch als elektrophiler Katalysator. Auf Wunsch kann die Aci-

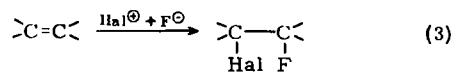


dität des Reaktionsmediums durch Zugabe von SbF_5 oder BF_3 erhöht oder durch Zugabe von Metallfluoriden, Äthern etc. gesenkt werden.

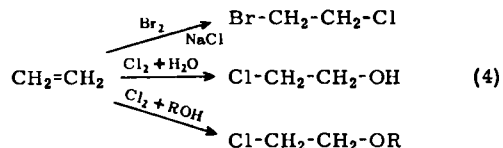
Die bequeme Möglichkeit zur Veränderung der Acidität des Lösungsmittels (d.h. letztlich der Elektrophilität des Prozesses), die hohe Fluoridionen-Konzentration pro Volumeneinheit und schließlich die leichte Verfügbarkeit des Fluorwasserstoffs gestatten seine Anwendung als spezifisches bifunktionelles Medium (Katalysator-Reagens) bei konjugierten Additionen.

2. Synthese fluororganischer Verbindungen

2.1. Halogenierung



Die konjugierte Halogenierung ist ein klassisches Beispiel einer konjugierten Addition^[1]. Die Methode wurde zur Darstellung von Halogenäthern, vicinalen Dihalogenalkanen mit verschiedenen Halogenatomen usw. benutzt.



Erste Versuche, Fluoridionen in konjugierte Halogenierungen einzusetzen, verliefen erfolglos. So führte die Reaktion elementaren Broms mit Äthylen in Flußsäure nur zu 1,2-Dibromäthan^[2]. 1954 wurde die Reaktion von Chlor mit Äthylen in gesättigter NaHF₂-

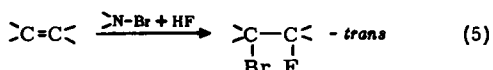
[*] Dr. L. S. German und I. L. Knunyantz
Institut für elementorganische Verbindungen der
Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau (UdSSR), Wawilov-Straße 28

[1] *E. Biilmann*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36, 313 (1916); *J. Conant* u. *E. Jackson*, J. Amer. chem. Soc. 46, 1727 (1924); *A. Francis*, *ibid.* 47, 2340 (1925); *P. Bartlett* u. *D. Tarbell*, *ibid.* 58, 466 (1936).

[2] A. I. Titov u. F. L. Maklyaev, *Ž. obšč. Chim.* 24, 1631 (1954).

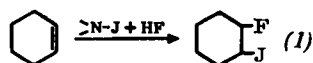
Lösung beschrieben, bei der 1-Chlor-2-fluoräthan entstand [3]. Über weitere Anwendungen der Methode sowie deren Reproduzierbarkeit wurde jedoch nicht berichtet.

Die konjugierte Addition von Brom und Fluor an Doppelbindungen von Steroiden gelang 1959 gleichzeitig zwei Arbeitsgruppen; sie setzten das Steroid mit *N*-Bromsuccinimid und HF in CH_2Cl_2 /Tetrahydrofuran um [4, 5].

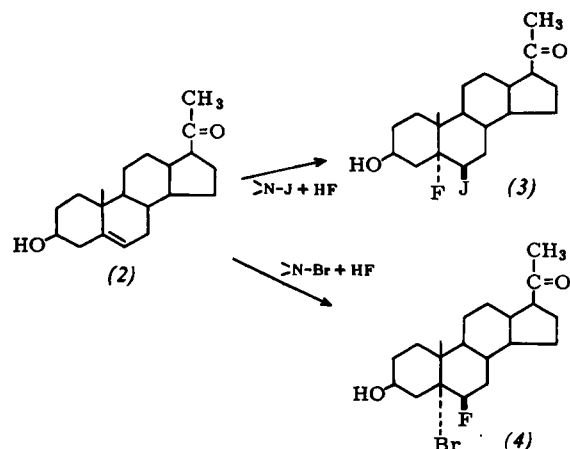


Diese Methode hat weiteste Anwendung zur Synthese fluorhaltiger Steroide gefunden, besonders von 6-Fluorsteroiden mit Hormonwirkung. Die Beliebtheit dieser Reaktion ist auf ihre hohe Selektivität und ihre sterische Spezifität – es finden nur *trans*-Additionen statt – zurückzuführen (weitere Beispiele s. [6–10]).

Die Addition von Chlor und Fluor an Doppelbindungen von Steroiden gelang in einigen Lösungsmitteln mit *N*-Chlorsuccinimid/HF [8, 9, 11]. Durch Behandlung von Olefinen mit *N*-Jodsuccinimid/HF in Tetrahydrofuran konnten vicinale Fluorjodkohlenwasserstoffe leicht dargestellt werden, z. B. (1) in 73-proz. Ausbeute [11].



Bei der konjugierten Jodierung von Steroiden mit Doppelbindungen wurden einige Anomalien beobachtet. So liefert die Reaktion von *N*-Jodsuccinimid und HF mit Δ^5 -Steroiden



[3] C. Thomas, US-Pat. 2673884 (1954); Chem. Abstr. 49, 4007 (1955).

[4] A. Bowers, J. Amer. chem. Soc. 81, 4107 (1959).

[5] C. Robinson, L. Finckenor, E. Olivero u. D. Gould, J. Amer. chem. Soc. 81, 2191 (1959).

[6] D. Gould, M. Reimann u. L. Finckenor, US-Pat. 3009938 (1959); Chem. Abstr. 56, 7396 (1962).

[7] A. Bowers, L. Ibanez, E. Denot u. R. Becerra, J. Amer. chem. Soc. 82, 4001 (1960).

[8] H. Reimann u. D. Gould, US-Pat. 3009932 (1961); Chem. Abstr. 56, 10245 (1962).

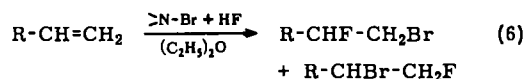
[9] H. Reimann u. D. Gould, US-Pat. 3009929 (1961); Chem. Abstr. 56, 11672 (1962).

[10] H. Hess, S. Figor, G. Hughes u. W. Moreland, US-Pat. 3042696 (1962); Chem. Abstr. 57, 15205 (1962).

[11] H. Reimann u. D. Gould, US-Pat. 3009928 (1961); Chem. Abstr. 56, 6049 (1962).

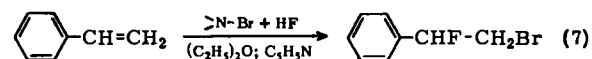
wie (2) α -Fluor-6 β -jod-Verbindungen wie (3), während sich Brom und Fluor umgekehrt zu (4) anlagern [12].

Bei der konjugierten Addition von Brom und Fluor an 1-Alkene (molare Mengen *N*-Bromsuccinimid, überschüssiger HF, Diäthyläther als Lösungsmittel) erhielt man 1-Brom-2-fluoralkane in 70–80-proz. Ausbeute

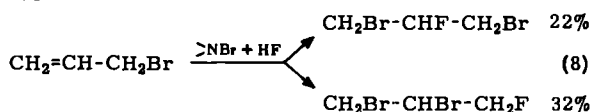


neben unbedeutenden Mengen 2-Brom-1-fluoralkanen [13]. Durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstanden bromierte Äther $\text{RCH(OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br}$ als Nebenprodukte. Verzweigte Olefine, z. B. 2-Äthyl-2-buten, reagieren etwas schwerer.

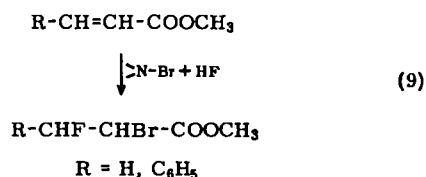
Bei der konjugierten Halogenierung von Styrol unter den üblichen Bedingungen bildete sich eine beträchtliche Menge an Teerprodukten, die durch Hinzufügen von Pyridin jedoch wesentlich herabgesetzt werden konnte.



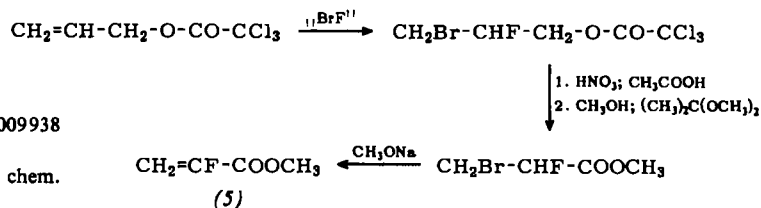
Die konjugierte Bromierung von Allylbromid ließ beide Möglichkeiten der Orientierung erkennen, wie sie für elektrophile Additionen an Allylhalogenide typisch sind.



Die Ester einiger α,β -ungesättigter Säuren [14, 15] wurden wie erwartet ausschließlich zu den Estern der α -Brom- β -fluorcarbonsäuren bromiert.



Maleinsäure- und Fumarsäurediäthylester reagieren analog [14]. Eine neue Synthese des α -Fluoracrylsäuremethylesters (5) [14, 15] gelang durch konjugierte Addition von „BrF“ an die CC-Doppelbindungen von Trichloressigsäureallylester.



[12] A. Bowers, E. Denot u. R. Becerra, J. Amer. chem. Soc. 82, 4007 (1960).

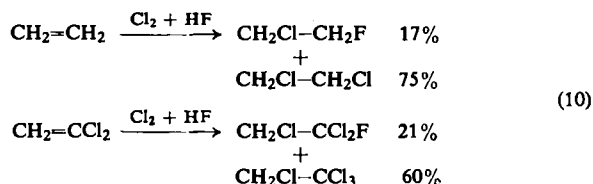
[13] F. Pattison, D. Peters u. F. Dean, Canad. J. Chem. 43, 1700 (1965).

[14] A. Bose, K. Das u. T. Jacob, Chem. and Ind. 1963, 452; A. Bose, K. Das u. P. Funke, J. org. Chemistry 29, 1202 (1964).

[15] F. Dean u. F. Pattison, Canad. J. Chem. 43, 2415 (1965).

Außer *N*-Bromsuccinimid und *N*-Bromacetamid sind 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin und 1-Brom-3,5,5-trimethylhydantoin^[15] erfolgreich als Bromierungsreagentien bei der konjugierten Addition verwendet worden. 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin hat den Vorteil leichter Löslichkeit in Äther/HF.

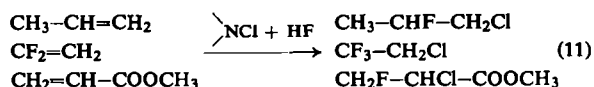
Die konjugierte Chlorierung einiger Olefine und Halogenolefine in wasserfreiem HF mit Chlor oder Hexachlormelamin wurde 1966 untersucht. So erhält man beim gleichzeitigen Einleiten von Chlor und Äthylen in überschlüssigen wasserfreien Fluorwasserstoff bei -20 bis -30°C unter konjugierter „Chlorfluorierung“ etwas 1-Chlor-2-fluoräthan neben 1,2-Dichloräthan, das durch Addition des Chlors entsteht. Ähnlich reagiert 1,1-Dichloräthylen.



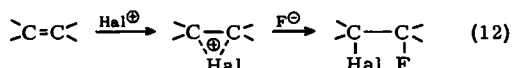
Die Bildung von zwei Chlorierungsprodukten läßt sich wahrscheinlich durch die Tatsache erklären, daß die Ionisierung des Chlormoleküls ($\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$) in wasserfreiem HF zu vernachlässigen ist und das nichtionisierte Chlormolekül sich als Ganzes an die Doppelbindung addiert. Daher sollte eine Erhöhung der Cl^+ -Konzentration die Ausbeute an Chlorfluoralkan steigern; in der Tat nahm sie bei Verwendung von harnstoffhaltigem HF etwas zu. Die intermediären *N*-Chlorierungsprodukte des Harnstoffs könnten hier als Chlorüberträger wirken.

Chlorfluoralkane lassen sich in 60–65-proz. Ausbeute durch Zugabe eines Olefins zu einer Mischung von Hexachlormelamin und HF bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck gewinnen^[16]. Geeignete Olefine sind Äthylen, Propen, 1,1-Dichlor- und 1,1-Difluoräthylen sowie Methylacrylat. Die Chlorfluorierung von Cyclohexen gelingt bequem in HF/Hexachlormelamin/Diäthyläther.

Die Addition an unsymmetrische Olefine richtet sich streng nach der Polarität der Doppelbindung, wie es für einen ionischen Prozeß zu erwarten ist.



Die konjugierte Halogenierung von Olefinen in Gegenwart von HF verläuft wahrscheinlich wie andere konjugierte Additionen. Der erste Schritt ist der Angriff des Cl^+ , Br^+ - oder J^+ -Ions auf die π -Bindung des Olefins unter Bildung eines dreigliedrigen Oniumkomplexes mit dem Halogen. Als zweiter Schritt findet der nucleophile Angriff des Fluoridions auf diesen Komplex statt, wobei sich wie üblich das *trans*-Addukt bildet.

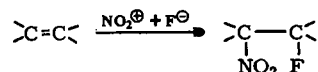


Hal = Cl, Br, J

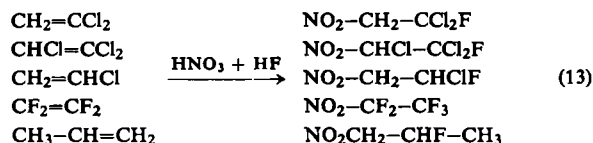
Das aus Olefin und Halogenkation entstehende positive Ion ist zu einem elektrophilen Angriff auf den aromatischen Kern befähigt^[16]. So entstehen bei der Reaktion von Hexachlor-

melamin mit einer Mischung von Äthylen und Benzol in Gegenwart von HF 8% β -Chloräthylbenzol neben 1-Chlor-2-fluoräthan sowie Mono- und Dichlorbenzol. Die Vermutung, daß β -Chloräthylbenzol durch eine Sekundärreaktion entsteht, z. B. die Alkylierung von Benzol durch primär gebildetes 1-Chlor-2-fluoräthan, wurde durch spezielle Experimente widerlegt: weder 1-Chlor-2-fluoräthan noch 1,2-Dichloräthan alkylieren Benzol unter den angewendeten Bedingungen. Der konkurrierende elektrophile Angriff von Cl^+ am aromatischen Kern könnte für die niedrige Ausbeute an β -Chloräthylbenzol verantwortlich sein. Bei geringer Olefinkonzentration sowie bei höherer π -Elektronendichte am aromatischen Molekül als am Olefin erhält man im allgemeinen Halogenbenzole.

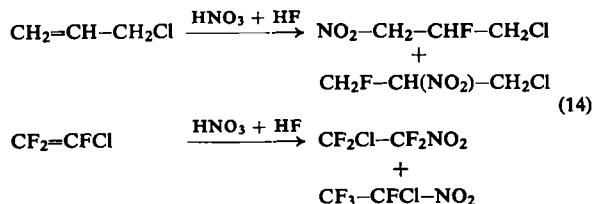
2.2. Nitrierung



Das erste Beispiel einer konjugierten Nitrierung von Olefinen war die Reaktion einer 10-proz. Lösung von HNO_3 in HF mit 1,1-Dichloräthylen bei -10°C . Unter diesen Bedingungen reagieren auch andere Olefine^[17].



Später wurde nachgewiesen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig vom HF-Überschuß, sondern überwiegend von der Natur der Doppelbindung in den Olefinen abhängt^[18–21]. So verläuft z. B. die Nitrofluorierung von 1,1-Dichlor- und 1,1-Difluoräthylen selbst bei -60°C ausreichend schnell, während Trifluoräthylen unter diesen Bedingungen sechsmal langsamer reagiert. Aus Tetrafluor- und Chlortrifluoräthylen bilden sich die Fluornitroalkane bei 10 – 20°C nur langsam; zur erfolgreichen Nitrofluorierung von Hexafluorpropen ist eine Erhöhung von Druck und Temperatur erforderlich. Die relativen Geschwindigkeiten und die Reaktionsordnung sprechen für den ionischen und elektrophilen Charakter des Prozesses. Wenn die Doppelbindung im Olefin nicht genügend polar ist, gibt die Nitrofluorierung zwei isomere Fluornitroalkane. Beispiele sind die Umsetzungen von Allylchlorid und Chlortrifluoräthylen^[18].



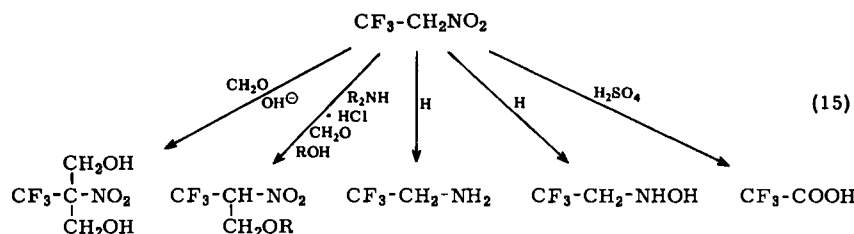
[17] A. I. Titov, Doklady Akad. Nauk SSSR 149, 330 (1963).

[18] I. L. Knunyantz, L. S. German u. I. N. Rozhkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1963, 1946.

[19] I. L. Knunyantz, B. L. Dyatkin, L. S. German, I. N. Rozhkov u. V. A. Komarov, Ž. vses. chim. Obšč. im. D.I. Mendeleeva 8, 709 (1965).

[20] I. L. Knunyantz, L. S. German u. I. N. Rozhkov, Ž. vses. chim. Obšč. im. D.I. Mendeleeva 10, 599 (1965).

[21] I. L. Knunyantz, L. S. German u. I. N. Rozhkov, Russ. Pat. 152235 (1962).

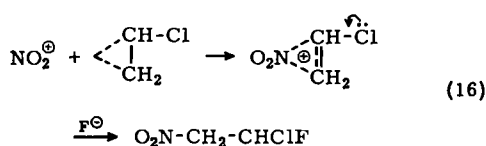


Die erhaltenen Fluornitroalkane lassen sich zu zahlreichen fluororganischen Verbindungen umsetzen [21–26] [Beispiele s. Gl. (15)].

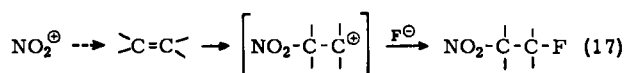
Die Nitrofluorierung von Äthylen und die anschließende saure Hydrolyse des entstandenen β -Fluornitroäthans zu Monofluoressigsäure könnte technisch von Interesse sein [20, 21].

Aus Methylacrylat entstand durch Nitrofluorierung 3-Fluor-2-nitro-propionsäuremethylester, der in 3-Chlor- oder 3-Hydroxy-2-nitropropionsäuremethylester umgewandelt werden konnte. Reduktion und Hydrolyse der letztgenannten Verbindung führen zu DL-Serin [26].

Die Nitrofluorierung, hier am Beispiel von Chloräthylen dargestellt, soll über die Bildung eines dreigliedrigen Übergangskomplexes sowie dessen anschließende Öffnung durch Fluoridionen verlaufen [17].

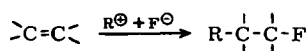


Eine Alternative wird in Gl. (17) vorgeschlagen.



Zwischen diesen beiden Möglichkeiten könnte man wahrscheinlich durch Nitrofluorierung *cis-trans*-isomerer Olefine entscheiden. Verläuft die Reaktion nach Gl. (16) über einen Übergangskomplex, sollte nur *trans*-Addition auftreten, während Gl. (17) keine stereospezifische Addition gestattet.

2.3. Alkylierung



Die HF-katalysierte Alkylierung von Olefinen wurde am Beispiel der technischen Herstellung von Paraffinen aus höheren Olefinen eingehend untersucht. Dabei

[22] I. L. Knunyantz, L. S. German u. I. N. Rozhkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1963, 1950.

[23] I. L. Knunyantz, L. S. German u. I. N. Rozhkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1964, 1630.

[24] I. L. Knunyantz, L. S. German, I. N. Rozhkov u. B. L. Dyatkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 250.

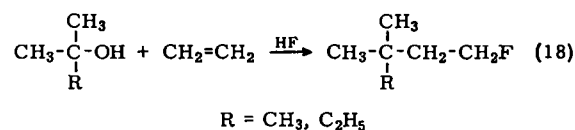
[25] I. L. Knunyantz, L. S. German, B. L. Dyatkin u. I. N. Rozhkov, Russ. Pat. 168307 (1965); Chem. Abstr. 62, 16053 (1965).

[26] I. N. Rozhkov, Dissertation, Institut für elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau 1963.

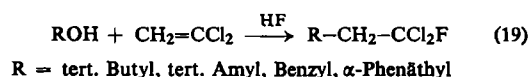
entstanden höhere Alkylfluoride als unerwünschte Nebenprodukte. Ein Teil der beschriebenen Reaktionen könnte als typische konjugierte „Fluoralkylierung“ interpretiert werden.

So erhielt man 1-Fluor-3,3-dimethylbutan in 26-proz. Ausbeute aus Isobutylen und Äthylen in HF neben einem großen Anteil polymerer Produkte [27]. Analog reagiert 2-Methyl-1-buten zu 1-Fluor-3,3-dimethylpentan.

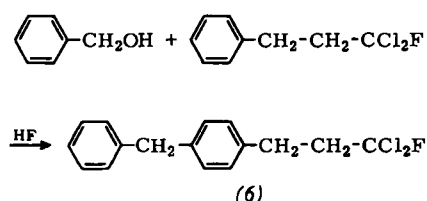
tert.-Butyl- und tert.-Amylalkohol wurden ebenfalls erfolgreich in die konjugierte Fluoralkylierung von Äthylen eingesetzt [28].



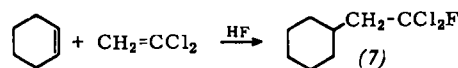
Alkohole mit labilen Hydroxygruppen reagieren unter milden Bedingungen mit 1,1-Dichloräthylen in HF zu Halogenkohlenwasserstoffen mit CCl₂F-Gruppen [29].



Benzylalkohol liefert dabei *p*-(3,3-Dichlor-3-fluorpropyl)diphenylmethan (6) als Nebenprodukt; es bildet sich durch elektrophile Benzylierung des primär entstandenen Dichlorfluorpropylbenzols.



Cyclohexen ergab mit 1,1-Dichloräthylen (2,2-Dichlor-2-fluoräthyl)cyclohexan (7).



Die konjugierte Fluoralkylierung der Olefine in Gegenwart von wasserfreiem HF kann allgemein durch einen Carbeniumionen-Mechanismus beschrieben werden. Komplexbildung und Solvation, die für Fluorwasserstofflösungen charakteristisch sind, beeinflussen aber den Reaktionsverlauf;

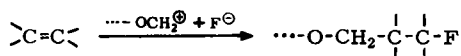
[27] C. Linn u. L. Schmerling, US-Pat. 2451843 (1948); Chem. Abstr. 43, 2628 (1949).

[28] C. Linn u. L. Schmerling, US-Pat. 2539668 (1951); Chem. Abstr. 45, 5710 (1951).

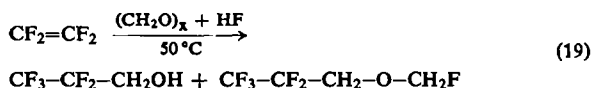
[29] L. S. German u. I. L. Knunyantz, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1967, 675.

bei der Alkylierung einiger aromatischer Verbindungen in Gegenwart von HF ließen sich keine freien Carboniumionen nachweisen. So liefert die Reaktion von Benzol mit optisch aktivem sek.-Butanol in HF ebenfalls aktives sek.-Butylbenzol^[30]. Kinetische Untersuchungen der Alkylierung von Toluol mit tert.-Butylchlorid in HF sprachen ebenfalls nicht für die intermediäre Bildung von tert.-Butylkationen^[31]. In den meisten Fällen kann jedoch das Carboniumionen-Konzept erfolgreich angewendet werden mit der Einschränkung, daß die Existenz des Carboniumions als kinetisch unabhängiges Teilchen nicht erforderlich ist.

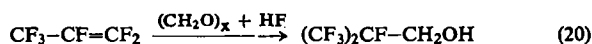
2.4. Hydroxymethylierung und verwandte Prozesse



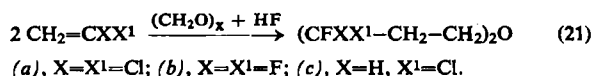
Die elektrophile α -Hydroxyalkylierung von Olefinen (Prins-Reaktion) wird häufig zur Synthese von Verbindungen wie 1,3-Glykolen, 1,3-Dioxolanen und Halogen-carbonsäuren angewendet^[32]. Die Ausführung der Prins-Reaktion in HF bietet eine bequeme Möglichkeit zur Synthese sauerstoffhaltiger fluororganischer Verbindungen. Bei der Reaktion von Tetrafluoräthylen mit Formaldehyd in wasserfreiem Fluorwasserstoff^[33] entstehen Pentafluorpropanol und der



entsprechende Fluormethyläther sowie einige Nebenprodukte^[34]. Die Verwendung von 80-proz. Flußsäure oder einer Mischung von HF mit H_2SO_4 gab ausschließlich Pentafluorpropanol. Hexafluorpropen^[35] reagiert analog.



1,1-Difluor-, 1,1-Dichlor- und 1-Chloräthylen reagieren leicht mit einer 15-proz. Lösung von Paraformaldehyd in HF zu symmetrischen Fluoräthern^[36,37] (ein analoger Prozeß wurde gleichzeitig in^[34] beschrieben).



Nach^[34] werden bei der Reaktion von HF mit Paraformaldehyd Fluormethanol und symm. Difluordimethyläther gebildet. Fluorwasserstoff als starke Säure erleichtert die Dissoziation des Fluormethanols in ein

[30] R. Burwell u. S. Archer, J. Amer. chem. Soc. 64, 1032 (1942).

[31] J. Simons u. J. Sprauer, J. Amer. chem. Soc. 64, 648 (1942).

[32] W. Barendrecht, Chem. Weekbl. 54, 404 (1958).

[33] V. Weinmayr, US-Pat. 2992276 (1961); Chem. Abstr. 55, 23347 (1961).

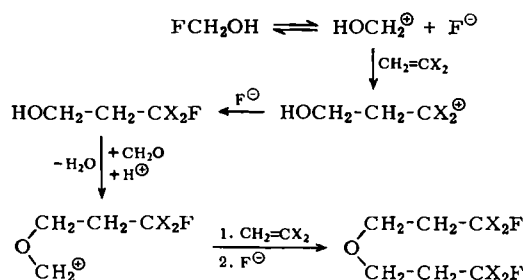
[34] V. Weinmayr, J. org. Chemistry 28, 492 (1963).

[35] V. Weinmayr, US-Pat. 2999884 (1961); Chem. Abstr. 56, 325 (1962).

[36] I. L. Knunyantz u. L. S. German, Russ. Pat. 154857 (1962); Chem. Abstr. 60, 5337 (1964).

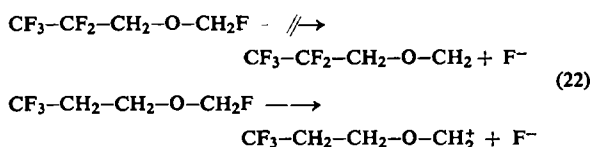
[37] L. S. German u. I. L. Knunyantz, Ž. vses. chim. Obšč. im. D.I. Mendeleeva 11, 354 (1966).

Hydroxymethylierung, welches den elektrophilen Angriff auf die Doppelbindung des Olefins ausführt^[*], und in ein Fluoridion.

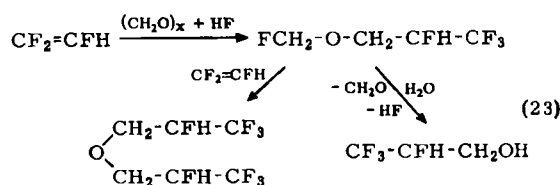


Während nach Gl. (19) Fluormethyl-pentafluorpropyläther als Hauptprodukt entsteht, wird bei wasserstoffhaltigen Halogenolefinen ein zweites Olefinmolekül zwischen die C-F-Bindung der Fluormethylgruppe eingeschoben.

Diese Abweichungen im Verhalten können wahrscheinlich durch die unterschiedliche Dissoziationsfähigkeit der C-F-Bindung in Fluormethyläthern des Typs $CX_3-CH_2-CH_2-O-CH_2F$ ($X = \text{Halogen}$) und in Perfluoralkoholen mit unfluorierter CH_2OH -Gruppe erklärt werden. Beispielsweise verringert die Pentafluoräthylgruppe in $C_2F_5-CH_2-O-CH_2F$ die Basizität des Äthersauerstoffs, so daß die Dissoziation an der C-F-Bindung herabgesetzt wird^[**]. Wenn die Polyhalogenalkylgruppe weiter vom Sauerstoffatom entfernt steht, ist ihr induktiver Effekt viel schwächer, und die Fluormethylgruppe kann leicht an der C-F-Bindung dissoziieren.



Es sollte darauf hingewiesen werden, daß bei der Reaktion mit Trifluoräthylen 2,3,3,3-Tetrafluorpropanol neben dem symmetrischen Äther entsteht^[37]. Wahrscheinlich bildet sich der Alkohol durch Hydrolyse des intermediären Fluormethyläthers.

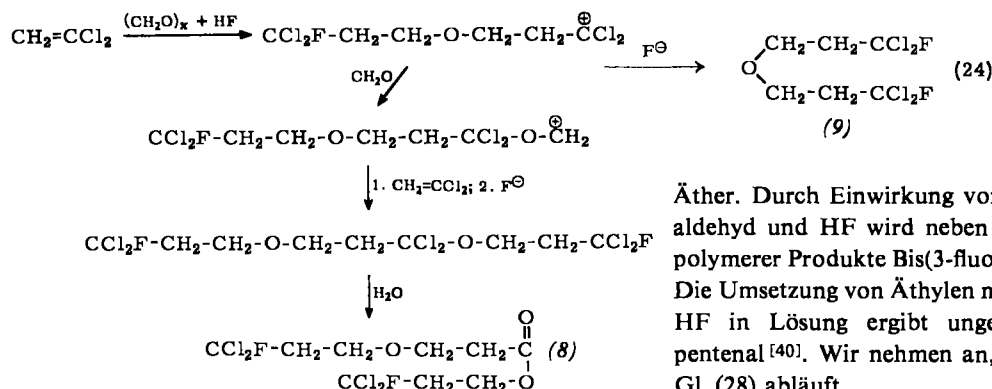


Nach der Kondensation von 1,1-Dichloräthylen mit CH_2O in HF wurden der Ester (8) und der Äther (9) isoliert. Die Bildung dieser Verbindungen kann durch Gl. (24) beschrieben werden.

Somit könnte das Kation mit der Ladung an der Dichlormethylgruppe nicht nur durch Fluoridionen

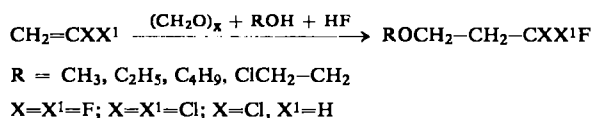
[*] Auch Bis(fluormethyl)äther kann an der C-F-Bindung dissoziieren; dies verändert das Kondensationsschema aber nicht wesentlich.

[**] Die Kondensation von $C_2F_5-CH_2-O-CH_2F$ mit $CF_2=CF_2$ gelingt nur bei erhöhter Temperatur unter Druck.

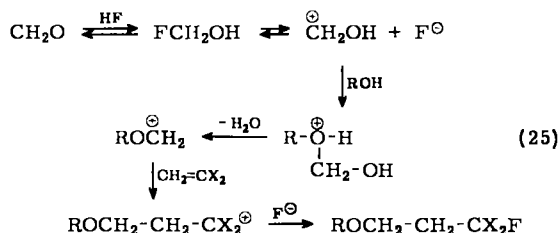


stabilisiert werden, sondern auch den Carbonylsauerstoff im Formaldehyd elektrophil angreifen.

Eine Hypothese über die intermediäre Bildung von Fluoralkoholen bei der Kondensation von Formaldehyd mit wasserstoffhaltigen Halogenolefinen in HF wurde später überprüft [38, 39]. Demnach erhält man bei dieser Reaktion in Gegenwart aliphatischer Alkohole nur unsymmetrische Äther.

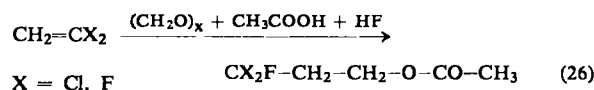


Wir schlugen für diese Reaktion den in Gl. (25) dargestellten Verlauf vor.

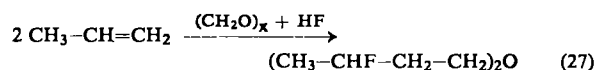


An Kondensationen von Olefinen mit Formaldehyd können zahlreiche Alkohole teilnehmen, ausgenommen tertiäre Alkohole sowie Benzyl- und Allylalkohole, die in HF leicht dissoziieren.

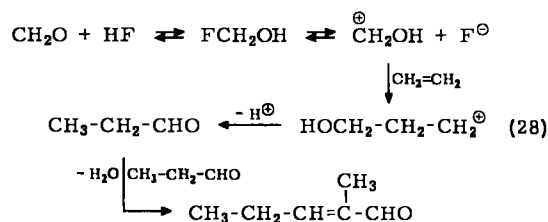
1,1-Dichlor- und 1,1-Difluoräthylen lassen sich acetoxymethylieren [38].



Diese Ester bilden sich analog den unsymmetrischen Äthern [s. Gl. (25)]. Eine beträchtliche Konkurrenz zur Esterbildung ist die direkte Reaktion der Halogenolefine mit Formaldehyd zu einem fluorhaltigen symm.

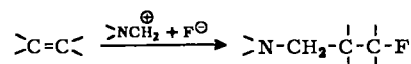


Äther. Durch Einwirkung von Propen auf Paraformaldehyd und HF wird neben nennenswerten Mengen polymerer Produkte Bis(3-fluorbutyl)äther gebildet [40]. Die Umsetzung von Äthylen mit Paraformaldehyd und HF in Lösung ergibt ungefähr 43% 2-Methyl-2-pentenal [40]. Wir nehmen an, daß die Reaktion nach Gl. (28) abläuft.

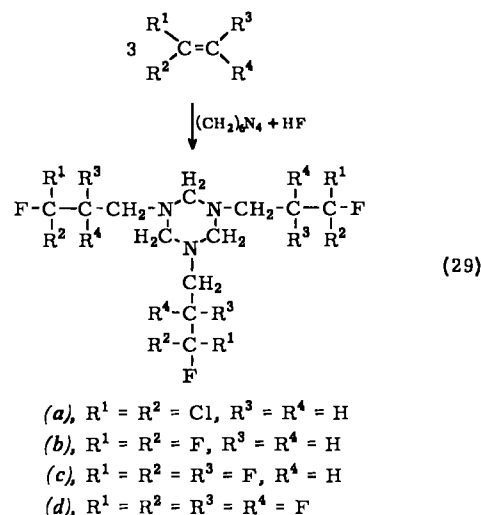


Wie wandelt sich nun das β -Hydroxypropylkation in (protonierten) Propionaldehyd um? Nach unserer Ansicht verschiebt sich ein Hydridion von der α - in die γ -Position des Kations. Die treibende Kraft zur Isomerisierung ist die Tendenz des Systems, ein stabiles Oxoniumion zu bilden.

2.5. Aminomethylierung



Bei der konjugierten Aminomethylierung in wasserfreiem HF mit Hexamethylentetramin reagieren Chlor- und Fluorolefine unter milden Bedingungen, wobei symm. Hexahydrotriazine mit *N*-Polyhalogenalkylgruppen entstehen [41, 42].



[38] L. S. German u. I. L. Knunyantz, *Ž. vses. chim. Obšč. im. D.I. Mendeleeva* 11, 356 (1966).

[39] L. S. German u. I. L. Knunyantz, Russ. Pat. 154858 (1962); Chem. Abstr. 60, 6749 (1964).

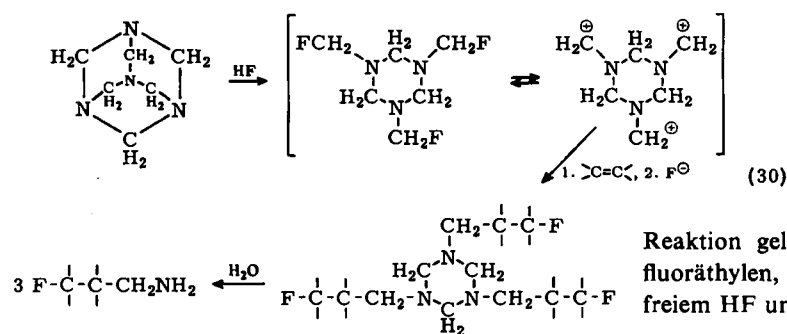
[40] L. S. German u. I. L. Knunyantz, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1967, 677.

[41] I. L. Knunyantz, L. S. German u. A. V. Podol'ski, Russ. Pat. 180606 (1965); Chem. Abstr. 65, 12219 (1966).

[42] A. V. Podol'ski, L. S. German u. I. L. Knunyantz, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1966, 1575.

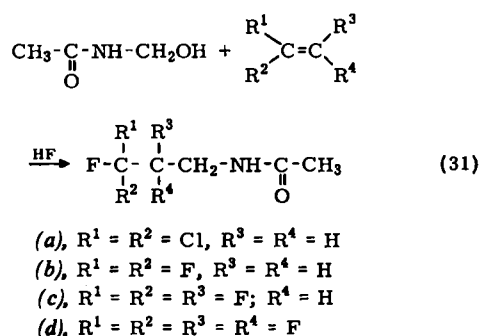
Die Hydrolyse der symm. Hexahydrotriazine liefert leicht die Amine; überdies läuft diese Reaktion bereits während der konjugierten Aminomethylierung ab.

Eine Möglichkeit zur ionischen Hypofluorierung könnte die Reaktion eines Olefins mit einem Oxeniumion in Gegenwart einer Fluoridionen-Quelle sein. Diese



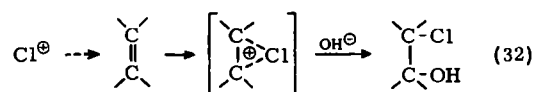
Wir schlagen den in Gl. (30) dargestellten Verlauf vor. Die angegebene Spaltung des Hexamethylentetramins in wasserfreiem HF konnte bewiesen werden [43].

Durch Acetamidomethylierung von Halogenolefinen in HF-Lösung bilden sich *N*-(Polyhalogenpropyl)-acetamide [42]. Die Reaktion verläuft über Protonierung am Stickstoff, Wasserabspaltung und Anlagerung des Halogenolefins sowie des Fluoridions.

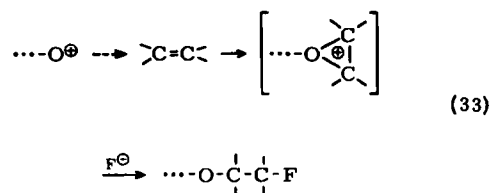


2.6. Konjugierte Hypofluorierung

Chlorierung und Bromierung von Olefinen in alkalischen Medien sind weitverbreitete Methoden zur Darstellung von β -Halogenalkoholen. Es wird allgemein angenommen, daß die konjugierte Hypohalogenierung Gl. (32) folgt.

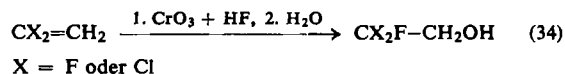


Eine Hypofluorierung entsprechend diesem Schema schlägt mit Sicherheit fehl, da das Fluormolekül unter den üblichen Bedingungen nicht in Ionen ($\text{F}_2 \rightarrow \text{F}^+ + \text{F}^-$) dissoziiert.



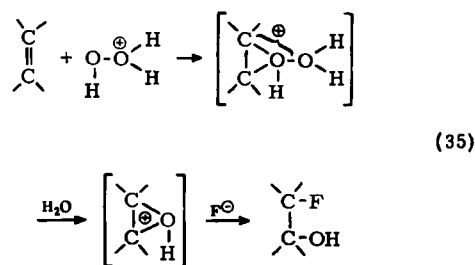
[43] L. S. German, I. L. Knunyantz u. A. V. Podol'ski, Chim. geterocikličeskich Soedinenij 1966, 938.

Reaktion gelang 1966 an 1,1-Dichlor- und 1,1-Difluoräthylen, die mit einer CrO_3 -Lösung in wasserfreiem HF umgesetzt wurden [44].

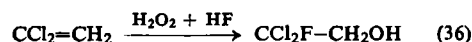


Wir nehmen an, daß das primär erzeugte Chromylfluorid die Doppelbindung des Olefins elektrophil angreift.

Wie Chromylfluorid reagiert Wasserstoffperoxid auch mit Halogenolefinen in HF. Man weiß vom H_2O_2 , daß es in stark saurem Medium die konjugierte Säure H_3O_2^+ bildet, die ein OH^+ -Donor ist. Daraufhin kann Gl. (35) für die Reaktion von H_2O_2 und Olefinen in HF-Lösung formuliert werden.



Bei der Reaktion von 1,1-Dichloräthylen mit 85- bis 90-proz. H_2O_2 in wasserfreiem HF entstand 2,2-Dichlor-2-fluoräthanol in 7-proz. Ausbeute [45].



Eine Verbesserung der Ausbeute auf 25–30% wurde durch Zugabe von Essigsäureanhydrid erreicht. Als Nebenprodukt entstand Dichlorfluoräthylacetat.

In starker saurer Lösung sollte die Reaktion leichter ablaufen. Tatsächlich konnte die Gesamtausbeute an Dichlorfluoräthanol und dessen Acetat in Gegenwart von Katalysatoren für elektrophile Reaktionen (z.B. BF_3 oder SbF_5) auf 42% gesteigert werden. Analog wurden 2-Chlor-2-fluoräthanol und sein Acetat aus Vinylchlorid in 30-proz. Gesamtausbeute erhalten. 1,1-Difluoräthylen läßt sich mit frisch dargestellter Peroxyessigsäure in Gegenwart von HF hypofluorieren [46].

[44] L. S. German u. I. L. Knunyantz, Doklady Akad. Nauk SSSR 166, 602 (1966).

[45] L. S. German, G. G. Belen'ki u. I. L. Knunyantz, Doklady Akad. Nauk SSSR 171, 1333 (1966).

[46] G. G. Belen'ki, L. S. German u. I. L. Knunyantz, Ž. obšč. Chim. 37, 1687 (1967).

