

KLAUS WEISSERMEL und MICHAEL LEDERER

Einige Additionsreaktionen mit Olefinen

Aus der Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst

(Eingegangen am 13. Juli 1962)

Vinyläther reagieren mit Alkoholen, Alkylhydroperoxyden oder Wasserstoffperoxyd in Gegenwart molarer Mengen tert.-Butylhypochlorit unter Bildung von Chloracetalen, Chlormonoperoxy- bzw. Chlormonohydroperoxyacetalen. Die Addition von Wasserstoffperoxyd bzw. Alkylhydroperoxyd an Olefine in Gegenwart von tert.-Butylhypochlorit führt zu Chloralkylhydroperoxyden bzw. Chlordialkylperoxyden. — Fluorolefine lagern tert.-Butylhypochlorit unter Bildung der Halogenalkyl-tert.-butyläther an. Der diesen Additionsreaktionen zugrunde liegende Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Unter den Additionsreaktionen von Olefinen sind Umsetzungen mit organischen Hypohalogeniten in Anwesenheit von Wasser, Alkoholen bzw. Carbonsäuren bekannt, die unter Aufrichtung der Kohlenstoffdoppelbindung zu Halohydrinen, Halohydrin-äthern bzw. -estern führen. Über diese Arbeiten ist bereits von M. ANBAR und D. GINSBURG¹⁾ berichtet worden.

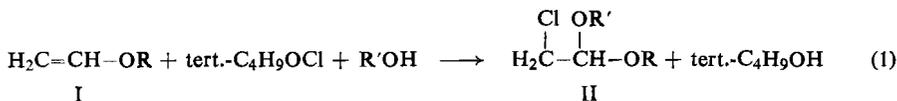
Im Rahmen von Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen bei kryptoionischen Additionsreaktionen haben wir Umsetzungen von Vinyläthern, Olefinen und Perhalogenolefinen mit Halogenkationen in Gegenwart oder Abwesenheit nucleophil wirksamer Reaktionspartner durchgeführt. Als Halogenkationenspende wählten wir das leicht zugängliche tert.-Butylhypochlorit mit dem Ziel, das reaktionsträge und sterisch gehinderte tert.-Butyloxy-Anion im Verlaufe der Umsetzungen gegen Alkohol-, Alkylperoxyd- oder Wasserstoffperoxydreste auszutauschen. Im folgenden wird insbesondere über Versuche²⁾ berichtet, die so zu zahlreichen neuen Peroxyden geführt haben.

ADDITIONEN AN VINYLÄTHER

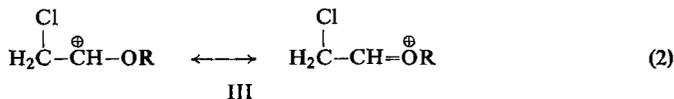
Während die Reaktion von Vinyläthern mit tert.-Butylhypochlorit auch bei Anwesenheit von tert. Alkoholen keine einheitlichen Additionsprodukte, sondern ein ganzes Spektrum nicht näher untersuchter chlorierter Polyadditionsprodukte liefert, verläuft die Umsetzung bei Gegenwart primärer oder sekundärer Alkohole^{2a)} bei -50° — 0° im wesentlichen nach folgender Gleichung:

1) Chem. Reviews 54, 954 [1954].

2) Diese Arbeiten wurden bereits in den Jahren 1955–1957 ausgeführt: a) FARBWERKE HOECHST AG (Erf. K. WEISSERMEL und M. LEDERER), Dtsch. Bundes-Pat. 1053487 v. 3. 8. 1957, C. A. 55, 8298 c [1961]; b) Dtsch. Bundes-Pat. 1057115 v. 23. 7. 1957, C. 1960, 2707; c) Dtsch. Bundes-Pat. 1063167 v. 30. 10. 1957, C. 1960, 7701; d) (Erf. M. LEDERER und K. WEISSERMEL) Dtsch. Bundes-Pat. 1078127 v. 31. 8. 1956, C. 1961, 4899; e) Dtsch. Bundes-Pat. 1081893 v. 19. 10. 1956, C. 1961, 4899; f) (Erf. K. WEISSERMEL und M. LEDERER) Dtsch. Bundes-Pat. 1079635 v. 29. 1. 1958, C. 1961, 7028; g) Dtsch. Bundes-Pat. 1046054 v. 23. 8. 1956, C. 1959, 9412;



Offenbar verläuft die Reaktion kryptoionisch, wobei in erster Stufe das mesomerie-stabilisierte Ion III entstehen dürfte.



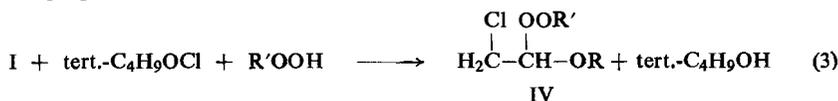
Die Stabilisierung von III durch ein *tertiäres* Alkoxyanion (bzw. einen tert. Alkohol) tritt infolge sterischer Hinderung nicht ein, während primäre und sekundäre Alkohole ohne Schwierigkeit die Chloracetale II bilden.

Nach dieser Methode haben wir die in Tab. 1 angeführten α -Halogenacetale dargestellt.

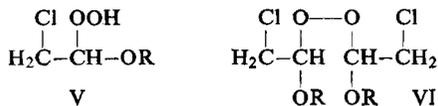
Das Verfahren eignet sich besonders zur Darstellung gemischter α -Halogenacetale. Ähnlich dürfte auch die von W. FLAIG³⁾ beschriebene Umsetzung von 1-Äthoxybutadien mit Äthanol und Bromsuccinimid zu γ -Brom-crotonaldehyd-diäthylacetal verlaufen.

Die saure Verseifung der α -Halogenacetale führt zu α -Halogenaldehyden, die durch bekannte Derivate charakterisiert wurden.

Die bei tert. Alkoholen vorliegende sterische Hinderung ist, wie auch Molekülmodelle erkennen lassen, bei tert. *Hydroperoxyden* nicht vorhanden. Dementsprechend reagieren diese mit Vinyläthern und tert.-Hypochlorit unschwer unter Bildung von Halogenperoxyacetalen ^{2b)}.



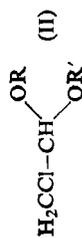
Mit Wasserstoffperoxyd erhält man entsprechend, je nach den Molverhältnissen, die Peroxyde IV oder V ^{2c)}:



Diese letzte Reaktion schließt einen Reaktionsverlauf aus, nach welchem sich aus dem tert.-Butylhypochlorit und dem Alkohol bzw. Peroxyd zunächst durch doppelte Umsetzung ein neues Hypochlorit bilden würde (was im Falle des Hydroperoxyds sowieso äußerst unwahrscheinlich wäre), das sich dann an die Doppelbindung des Vinyläthers anlagern würde. Tert.-Butylhypochlorit oxydiert nämlich H_2O_2 unter Entwicklung von Sauerstoff. Bei Gegenwart eines Vinyläthers bleibt jedoch diese Gasentwicklung aus, weil die Reaktion mit der Doppelbindung schneller verläuft als mit Wasserstoffperoxyd.

Die Peroxydverbindungen der allgemeinen Formeln IV, V und VI sind destillierbare Flüssigkeiten, die aus Sicherheitsgründen bei Temperaturen unter 80° destilliert

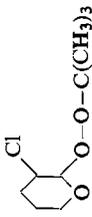
³⁾ Chem. Ber. des Reichsamtes f. Wirtschaftsausbau 1942, 1099; Liebigs Ann. Chem. 568, 24 [1950].

Tab. 1. Durch Umsetzung von Vinylithern mit prim. bzw. sek. Alkoholen in Gegenwart von tert.-Butylhypochlorit erhaltene α -Halogenacetate

Bei- spiel	Formel	R	R'	Physik. Daten Sdp./Torr	n_D^{20}	Ausb. in %	Analysen	C	H	Cl	Mol.-Gew.
1	II	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	79—81°/55	1.4170	44	C ₆ H ₁₃ ClO ₂ (152.6)	Ber. 47.21 Gef. 47.03	8.60 8.45	23.23 24.04	150.0
2	II	CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	67—68°/12	1.4204	49	C ₈ H ₁₇ ClO ₂ (180.7)	Ber. 53.17 Gef. 53.00	9.50 9.60	19.62 19.31	174.0
3	II	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	52—54°/11	1.4180	31.5	C ₇ H ₁₅ ClO ₂ (166.7)	Ber. 50.44 Gef. 50.20	9.08 9.00	21.27 20.55	159.3
4	II	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	60—62°/0.01	1.4568	16	C ₁₀ H ₁₉ ClO ₂ (206.7)	Ber. 58.09 Gef. 58.75	9.28 9.85	17.15 15.70	195.0

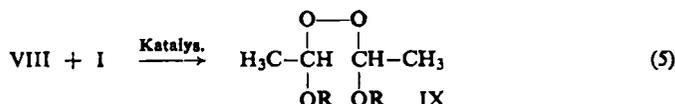
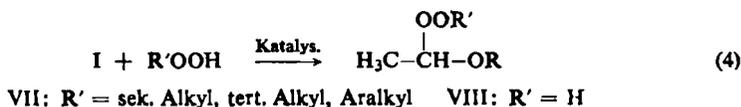
Tab. 2. Durch Umsetzung von Vinyläthern mit ROOH und H₂O₂ in Gegenwart von tert.-Butylhypochlorit erhaltene α -Halogenacetalperoxyde

$$\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})-\overset{\text{OOR}'}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OR} \quad (\text{IV}, \text{R}' = \text{H}) \quad \text{und} \quad \text{Bis-halogenacetalperoxyde} \quad (\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OR})-\text{O}-)_2 \quad (\text{VI})$$

Bei- spiel mel	R	R'	Physik. Daten Sdp./Torr	n_D^{20}	Ausb. in %	Analysen	C	H	Cl	Mol.-Gew.	
5	IV	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	51°/4.5	1.4225	40	C ₈ H ₁₃ ClO ₃ (196.7)	Ber. 48.84 Gef. 49.05	8.73 8.80	18.03 17.60	192.0
6	IV	CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	31—33°/0.01	1.4240	37	C ₁₀ H ₂₁ ClO ₃ (224.8)	Ber. 53.43 Gef. 53.40	9.44 9.55	15.78 15.10	213.0
7				48—49°/0.01	1.4585	36	C ₉ H ₁₇ ClO ₃ (208.7)	Ber. 51.79 Gef. 52.30	8.23 8.85	16.99 16.80	225.0
8	V	C ₂ H ₅	H	45.5—46°/1.5	1.4432	21	C ₄ H ₉ ClO ₃ (140.6)	Ber. 34.17 Gef. 34.50	6.47 7.00	25.22 25.35	171.3
9	V	CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	H	61°/2		31	C ₆ H ₁₆ ClO ₃ (168.6)	Ber. 42.73 Gef. 42.75	7.78 7.85	21.03 21.75	195.0
10	VI	C ₂ H ₅		66°/0.01	1.4457	34	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ O ₄ (247.2)	Ber. 38.87 Gef. 38.85	6.54 6.95	28.70 28.75	230.0
11	VI	CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂				31	C ₁₂ H ₂₄ Cl ₂ O ₄ (303.3)	Ber. 47.52 Gef. 46.30	7.99 8.40	23.38 23.25	289.3

werden. Die Peroxydderivate IV und VI riechen leicht stechend und gleichen darin den Halogenacetalen II. Die Hydroperoxyde der allgemeinen Formel V reagieren mit Bleitetraacetat nach R. CRIEGEE⁴⁾ in neutraler Lösung in der Kälte unter Gasentwicklung. Der aktive Sauerstoff der Typen IV und VI läßt sich nicht quantitativ erfassen. Durch Säure werden diese Peroxydverbindungen wieder gespalten. Die dargestellten Additionsprodukte sind in Tab. 2 aufgezeichnet.

Halogenfreie Monoperoxyacetale sind erstmalig von J. RIGAUDY und G. IZORET⁵⁾ durch Umsetzung ungesättigter cyclischer Äther mit Alkylhydroperoxyden hergestellt worden. R. CRIEGEE und K. METZ⁶⁾ haben Diisopropenyläther mit H₂O₂ umgesetzt und erhielten ein neues Peroxyd des Acetons. Beide Reaktionen sind in wasserfreiem Medium mit HCl als Katalysator durchgeführt worden. Von N. A. MILAS und Mitarbb.⁷⁾ sind Umsetzungen von Vinyläthern mit H₂O₂ und tert.-Butylhydroperoxyd in wäßrigem Medium beschrieben. Wir haben diese Verfahren ebenfalls bearbeitet und als Katalysatoren Säurechloride^{2d,e)}, insbesondere Thionylchlorid und Sulfurylchlorid verwandt⁸⁾.



Die Umsetzung zu VII verläuft bereits bei -20° sehr rasch. Für die Addition von Wasserstoffperoxyd zu VIII und IX benötigt man etwas höhere Temperaturen. Die Peroxydverbindungen vom Typ VII und IX riechen angenehm acetalartig. Zur Reinigung werden die niedrigen Glieder bei Temperaturen unter 70° destilliert, die höheren Glieder über Aluminiumoxyd⁹⁾ chromatographiert. Sie sind relativ stabil. Auf der Kofler-Bank tritt erst bei $180-220^\circ$ sofortige Zersetzung ein. Die analytische Erfassung des aktiven Sauerstoffs in den Monoperoxyacetalen gelingt bei der Abwandlung der Eisessig/Natriumjodid-Methode nach G. LOHAUS¹⁰⁾, wenn man die Reduktion in Anwesenheit von Phosphorsäure bei $60-90^\circ$ vornimmt. Bei Verbindungen vom Typ IX führt diese Methode jedoch auch nicht immer zum Ziel. Acetalhydroperoxyde vom Typ VIII reagieren mit Bleitetraacetat in neutraler Lösung. Nach dieser Methode hergestellte Additionsprodukte zeigt Tab. 3.

4) R. CRIEGEE, H. PILZ und H. FLYGARE, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1801 [1939].

5) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 2086 [1953].

6) Chem. Ber. 89, 1714 [1954].

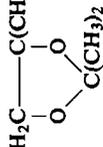
7) N. A. MILAS, R. S. PEELER JR. und O. L. MAGELI, J. Amer. chem. Soc. 76, 2322 [1954].

8) Die Anlagerung von Alkylhydroperoxyden an das mesomeriestabilisierte Ion von Vinyläthern ist inzwischen von A. RUCHE, Ang. Chem. 73, 57 [1961], in allgemeiner Form beschrieben worden.

9) W. EGGERSGLÜSS, Organische Peroxyde, Monographie zu Angew. Chem. und Chemie-Ing.-Techn. Nr. 61, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951.

10) G. BLÜST und G. LOHAUS, Liebigs Ann. Chem. 583, 4 [1953].

Tab. 3. Durch Umsetzung von Vinyläthern mit ROOH bzw. H₂O₂ dargestellte Acetalperoxyde H₃C-CH-OR (VII), H₃C-CH-OR (VIII) und Bis-acetal-peroxyde (H₃C-CH(OR)-O-)₂ (IX)

Bei- spiel	For- mel	R	R'	Physik. Daten Sdp./Torr	n _D ²⁰	Ausb. in %	Analysen	C	H	O-aktiv	Mol.- Gew.
12	VII	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	33.5-35°/11	1.3980	95	C ₈ H ₁₈ O ₃ (162.3)	Ber. 59.21 Gef. 59.30	11.20 11.30	9.86 9.32	159.0
13	VII	[CH ₂] ₃ -CH ₃	C(CH ₃) ₃	46.5-48°/5	1.4070	74.5	C ₁₀ H ₂₂ O ₃ (190.3)	Ber. 63.10 Gef. 62.90	11.65 11.60	8.41 8.40	186.6
14	VII	CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	21-23°/0.01	1.4032	85	C ₁₀ H ₂₂ O ₃ (190.3)	Ber. 63.10 Gef. 62.94	11.65 11.33	8.41 8.0	
15	VII	CH ₂ ·CH ₂ Cl	C(CH ₃) ₃	49.5°/4	1.4243	73	C ₈ H ₁₇ ClO ₃ (196.7)	Ber. 48.84 Gef. 48.52	8.73 8.82	8.13 8.10	192.3
16		H ₂ C—C(CH ₃)-OOC(CH ₃) ₃ 		52.5-53.5°/4.5	1.4148	67	C ₁₀ H ₂₀ O ₄ (204.6)	Ber. 58.79 Gef. 57.85	9.88 10.0	7.83 7.81	197.6
17	VII	C ₂ H ₅	C(C ₂ H ₅)(CH ₃) ₂	41°/7	1.4078	54	C ₉ H ₂₀ O ₃ (176.3)	Ber. 61.31 Gef. 60.60	11.46 11.55		166.5
18	VII	C ₂ H ₅			1.5104	60	C ₁₄ H ₂₀ O ₃ (236.3)	Ber. 71.14 Gef. 70.70	8.54 8.80		221.0
19	VIII	[CH ₂] ₃ -CH ₃		48-51°/2	1.4197	17	C ₆ H ₁₄ O ₃ (134.2)	Ber. 53.70 Gef. 51.64	10.54 10.15	11.92 11.90	139.0
20	IX	C ₂ H ₅		36-38°/3	1.4045	87.5	C ₈ H ₁₈ O ₄ (178.3)	Ber. 53.90 Gef. 53.68	10.20 10.26	8.98 7.06	178.1
21	IX	CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂		53-54°/2	1.4128	90	C ₁₂ H ₂₆ O ₄ (234.4)	Ber. 61.49 Gef. 60.22	11.21 11.05		
22	IX	CH ₂ ·CH ₂ Cl			1.4522	85	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ O ₄ (247.2)	Ber. 38.87 Gef. 38.45	6.54 6.65		221.0

Monoperoxyacetale vom Typ VII (Beisp. 12 und 18) sind von A. RIECHE und Chr. BISCHOFF¹¹⁾ durch Umacetalisierung von Acetaldehyd-diäthylacetal mit tert.-Butylhydroperoxyd bzw. Tetralylhydroperoxyd synthetisiert worden. Zu den Verbindungen vom Typ IX (Beisp. 20-22) gehört das nach einem Mehrstufenverfahren hergestellte Dibenzylätherperoxyd¹²⁾ und das Diisochromanperoxyd¹³⁾.

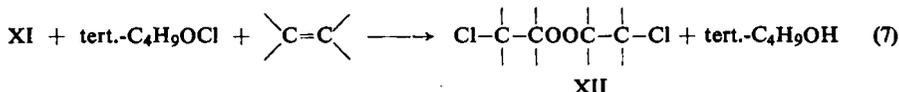
¹¹⁾ Chem. Ber. 94, 2457 [1961].

¹²⁾ A. RIECHE, Angew. Chem. 49, 101 [1936].

¹³⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 1094 [1957].

ADDITIONEN AN OLEFINE

Wir haben alsdann die analogen Umsetzungen mit den gegenüber den Vinyläthern weniger reaktiven Olefinen durchgeführt. Die erwarteten Umsetzungen mit Wasserstoffperoxyd^{2f)} und Hydroperoxyden^{2g)} in Gegenwart von tert.-Butylhypochlorit treten erst um etwa 0° ein und nehmen folgenden Verlauf:



Bei unsymmetrischen Olefinen tritt das Halogen an das Kohlenstoffatom der Doppelbindung mit der größeren Elektronendichte. Die Umsetzungen verlaufen zum Teil sehr langsam und bei erhöhten Temperaturen werden wechselnde Mengen an chlorierten Nebenprodukten erhalten. In keinem Fall gelang wiederum die direkte Anlagerung von tert.-Butylhypochlorit an die olefinische Doppelbindung.

Die nach dieser Methode dargestellten Peroxydverbindungen der allgemeinen Formeln X, XI und XII gleichen in ihren Eigenschaften weitgehend denen der bekannten Alkylhydroperoxyde bzw. Dialkylperoxyde. Der aktive Sauerstoff ist bei den Hydroperoxydverbindungen in der Kälte, bei den Dialkylperoxyden vom Typ XII bei erhöhter Temperatur bestimmbar. Einige durch Umsetzung von Olefinen mit tert.-Butylhypochlorit und Alkylhydroperoxyden bzw. Wasserstoffperoxyd hergestellte Additionsprodukte zeigt Tab. 4.

ADDITIONEN AN FLUOROLEFINE

Unser besonderes Interesse galt nun noch den fluorhaltigen Olefinen, da sie bei vielen Reaktionen, und wie im folgenden gezeigt werden soll, auch bei der Umsetzung mit tert.-Butylhypochlorit eine Sonderstellung einnehmen.

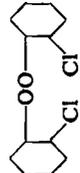
Die Natur der olefinischen Doppelbindung wird weitgehend durch die Zahl der stark elektronegativen Fluorsubstituenten in der Richtung beeinflusst, daß der Bindungsabstand der olefinischen Doppelbindung sich dem Bindungsabstand der Acetylendreifachbindung nähert¹⁴⁾.

	H ₃ C-CH ₃	H ₂ C=CH ₂	CF ₂ =CFCl	CHF=CF ₂	CF ₂ =CF ₂	HC≡CH
-C-C-	1.52 Å	1.35 Å	1.30 Å	1.28 Å	1.27 Å	1.20 Å
-Kernabstand						

Die Verwandtschaft zum Acetylen mit steigender Zahl der Fluorsubstituenten an der Doppelbindung äußert sich nicht nur in dem C-C-Kernabstand, sondern auch bei zahlreichen Additionsreaktionen. So konnten wir feststellen, daß unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die elektrophile Addition an Fluorolefine in Analogie zum Acetylen langsamer und die nucleophile Addition rascher als bei den Äthylenhomologen erfolgt. Die Ladungsdichte an der Kohlenstoffbindung wird durch Fluor-

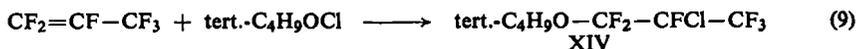
14) Die Zahlenangaben der Kernabstände sind dem Buch von J. H. SIMONS, Fluorine Chemistry, S. 349, Academic Press Inc., Publishers, New York, N. Y. 1950, entnommen.

Tab. 4. Durch Umsetzung von Olefinen mit ROOH bzw. H₂O₂ in Gegenwart von tert.-Butylhypochlorit erhaltene Peroxyverbindungen (X, XI, XII)

Bei- spiel	Formel	Physik. Daten Sdp./Torr	Ausb. n _D ²⁰ in %	Analysen	C	H	Cl	O	O-akt.	Mol.- Gew.	
23	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{COO} \quad \text{Cl} \\ \text{bzw.} \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OOC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	33—37°/0.05	1.4277	27	C ₉ H ₉ ClO ₂ (194.7)	Ber. 55.51 Gef. 54.97	9.85 9.90	18.21 18.54	16.43 16.41	8.22 7.82	
24		39—41°/0.01	1.4618	18	C ₁₀ H ₁₉ ClO ₂ (206.7)	Ber. 58.09 Gef. 57.85	9.28 8.87	17.15 17.20	15.48 16.14		
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{OOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	43—45°/2	1.4383	12	C ₁₁ H ₂₃ ClO ₂ (222.8)	Ber. 59.29 Gef. 58.35	10.42 10.10	15.92 16.15	7.18 5.0	204.0	
26				45	C ₁₃ H ₂₁ ClO ₂ (268.8)	Ber. 67.01 Gef. 67.35	7.89 8.05	13.19 11.25	5.95 5.30 (b. 80°)		
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	36.5°/1.5	1.4511	26	C ₆ H ₁₃ ClO ₂ (152.6)	Ber. 47.21 Gef. 47.00	8.60 8.70	23.23 22.75	10.48 9.99	161.0	
28	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOO} \quad \text{Cl} \\ \text{bzw.} \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OOH} \end{array}$	58—60°/0.01	1.4515	20	C ₇ H ₁₅ ClO ₂ (166.7)	Ber. 50.44 Gef. 50.65	9.10 9.30	21.27 21.70	9.60 8.64	173.0	
29		61°/0.01			C ₆ H ₁₁ ClO ₂ (150.6)	Ber. 47.84 Gef. 47.75	7.38 8.10	23.54 23.05	10.62 9.25	162.5	
30		Schmp. 57—59°			C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ O ₂ (267.2)	Ber. 53.93 Gef. 53.85	7.56 7.75	26.54 25.80	5.99 5.32 (b. 80°)		

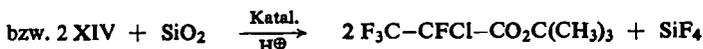
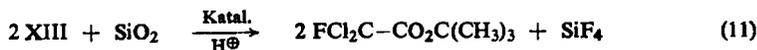
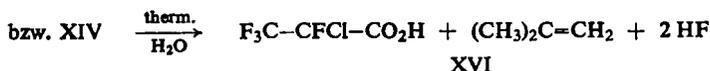
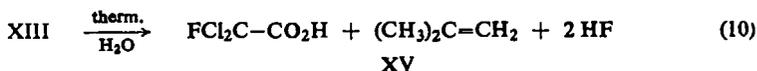
substituenten herabgesetzt und ist bei unsymmetrisch substituierten Fluorolefinen an dem Kohlenstoffatom mit der größten Fluorsubstituentenzahl am geringsten¹⁵⁾. So ist es nicht verwunderlich, daß bei unsymmetrischen Fluorolefinen auf Grund unterschiedlicher Ladungsdichte Additionsreaktionen zum Teil überraschend leicht erfolgen.

Die Befunde konnten bei der Umsetzung von unsymmetrisch substituierten Fluorolefinen mit tert.-Butylhypochlorit bestätigt werden. Bereits um -20 bis -40° erhielten wir aus Trifluorchloräthylen oder Perfluorpropylen und tert.-Butylhypochlorit unter Einwirkung von UV-Licht die entsprechenden Perhalogen-tert.-butyläther¹⁶⁾:



Die Halohydrinäther XIII und XIV sind leicht bewegliche Flüssigkeiten, die bei Temperaturen um 100° in Gegenwart von Wasser zu den entsprechenden Perhalogen-carbonsäuren, Fluorwasserstoff und Isobutylen gespalten werden¹⁷⁾. In Gegenwart von Siliciumdioxid werden die tert.-Butyläther nach der Methode von HANFORD¹⁸⁾ in die tert.-Butylester übergeführt.

Im einzelnen nehmen die Umsetzungen folgenden Verlauf:



Die Addition von tert.-Butylhypochlorit an Fluorolefine wird durch die verminderte Ladungsdichte an der Kohlenstoffdoppelbindung begünstigt, wobei die tert.-Butyloxygruppe jeweils an das Kohlenstoffatom der Doppelbindung mit der geringsten Ladungsdichte tritt. Überrascht hat uns, daß bei der Umsetzung von Fluorolefinen mit Alkoholen, Wasserstoffperoxyd und Alkylhydroperoxyden in Gegenwart von tert.-Butylhypochlorit die gleichen Additionsprodukte vom Typ XIII bzw. XIV gebildet wurden. In Analogie zu den fluorfreien Olefinen erwarteten wir einen Reaktionsverlauf nach den Gleichungen (6) und (7).

Zur Deutung dieser Befunde nehmen wir an, daß die Addition von tert.-Butylhypochlorit an Fluorolefine aus einem Molekülverband heraus erfolgt, der dadurch zu-

15) G. BIER, R. SCHÄFF und K.-H. KAHR, *Angew. Chem.* **66**, 285 [1954].

16) FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf. K. WEISSERMEL und E. FISCHER), *Dtsch. Bundes-Pat.* 1027652 v. 13. 1. 1956, C. 1959, 2283.

17) FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf. K. WEISSERMEL und E. FISCHER), *Dtsch. Bundes-Pat.* 1015784 v. 9. 3. 1956, C. 1958, 2276.

18) E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. (Erf. W. E. HANFORD und G. W. RIGBY), *Amer. Pat.* 2409274, C. A. **41**, 982b [1947].

stande kommt, daß das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs sich dem Kohlenstoffatom des Fluorolefins mit der geringsten Elektronendichte nähert und aus diesem orientierten Zustand heraus dann die Anlagerung nach einem Kryptoionen- oder (wahrscheinlicher) Radikalmechanismus erfolgt. Für letztere Arbeitshypothese spricht der Befund, daß die Addition durch UV-Licht begünstigt wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

tert.-Butylhypochlorit wurde nach der Methode von I. KATZ¹⁹⁾ hergestellt. Die verwendeten Alkylhydroperoxyde, tert.-Butylhydroperoxyd, tert.-Amylhydroperoxyd und Cumolhydroperoxyd wurden frisch destilliert. Tetralylhydroperoxyd wurde aus Essigester/Pentan umkristallisiert. Die äther. Lösung von Wasserstoffperoxyd wurde durch Ätherextraktion von Perhydrol und anschließendem Trocknen der äther. Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat erhalten.

Bei der Destillation der peroxydischen Umsetzungsprodukte wurden Badtemperaturen $> 80^\circ$ aus Sicherheitsgründen nicht angewandt. Die Mol.-Gewichte wurden kryoskopisch in Benzol ermittelt.

1. Additionen an Vinyläther

a) mit Alkoholen und tert.-C₄H₉OCl (Tab. 1): 1 Mol Vinyläther und 1.5 Mol Alkohol werden mit etwa der gleichen Menge absol. Äther bzw. absol. Pentan verdünnt, die Lösung mit 0.04 Mol festem Kaliumcarbonat und tropfenweise unter Rühren mit tert.-Butylhypochlorit versetzt. Die Umsetzungen mit Äthanol erfolgen bei -50° , mit Isopropylalkohol bei -5° und mit Cyclohexanol bei 0° . Anschließend wird das Umsetzungsprodukt mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert.

b) mit ROOH, HOOH und tert.-C₄H₉OCl (Tab. 2): 1.2–1.5 Mol Vinyläther und 1 Mol Hydroperoxyd werden mit etwa der gleichen Menge absol. Äther verdünnt und mit 0.06 Mol Natriumhydrogencarbonat versetzt. Dann wird unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit bei -20 bis -25° 1 Mol tert.-Butylhypochlorit tropfenweise unter Rühren zugesetzt. Das Umsetzungsprodukt wird in Äther aufgenommen, mit einer Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert.

Die Addition von Wasserstoffperoxyd wird bei -10 bis -20° durchgeführt. Die Additionsprodukte werden nach üblichen Methoden, wie oben beschrieben, isoliert.

c) mit ROOH und HOOH (Tab. 3): 1.2–1.5 Mol Vinyläther und 1 Mol Alkylhydroperoxyd werden bei -20 bis -10° in Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit unter Rühren mit $3-6 \cdot 10^{-4}$ Mol Thionyl- bzw. Sulfurylchlorid, gelöst in trockenem Äther, umgesetzt. Die Reaktion verläuft sehr rasch und ist meist schon nach wenigen Minuten beendet. Dabei kann die Temperatur auf $15-30^\circ$ ansteigen. Anschließend rührt man noch $15-30$ Min., wäscht mit eisgekühlter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert i. Vak. Nicht destillierbare Verbindungen werden über Al₂O₃, Woelm, Akt.-Stufe 1, gereinigt⁹⁾.

Die Umsetzung von 0.5 bzw. 1 Mol H₂O₂ mit 1.2–1.5 Mol Vinyläther wird bei $10-25^\circ$ durchgeführt.

2. Additionen an Olefine (Tab. 4)

1.2–1.5 Mol Olefin und 1 Mol Alkylhydroperoxyd, gelöst in etwa dem gleichen Volumen absol. Äther, werden bei $0-15^\circ$ unter Rühren tropfenweise mit 1 Mol tert.-Butylhypochlorit vereinigt. Nach beendigter Umsetzung wird mit Äther verdünnt, nacheinander mit Natrium-

¹⁹⁾ BJORKSTRA, RES. LAB. ILLINOIS (Erf. IRVING KATZ), Amer. Pat. 2 694 722, C. A. 49, 12528 b [1955].

thiosulfatlösung, Natriumcarbonatlösung bzw. 20-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert.

Die Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd erfolgt bei Temperaturen von 10–25°. Bei der Isolierung der Hydroperoxyde wird überschüss. *tert.*-Butylhypochlorit mit wenig Natriumthiosulfatlösung reduziert, mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung unter Eiskühlung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert.

2-Chlor-cyclohexylhydroperoxyd wird bei 0° über das Natriumsalz gereinigt.

3. Additionen an Fluorolefine

1-tert.-Butyloxy-1.1.2-trifluor-2.2-dichloräthan (XIII): 120 g *Trifluorchloräthylen* werden im Laufe von 3 Stdn. unter UV-Bestrahlung bei –30° allmählich mit 100 g *tert.-Butylhypochlorit* vereinigt. Nach beendigter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. XIII geht bei 47.5–53°/38.5 Torr als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 171 g (88% d. Th.).

$C_6H_9Cl_2F_3O$ (225.0) Ber. C 32.02 H 4.03 Cl 31.51 F 25.33
Gef. C 31.58 H 4.25 Cl 31.67 F 25.37

1-tert.-Butyloxy-1.1.2.3.3.3-hexafluor-2-chlor-propan (XIV): 150 g *Hexafluorpropylen* werden bei –30 bis –20° tropfenweise unter UV-Bestrahlung mit 70 g *tert.-Butylhypochlorit* vereinigt. Nach beendigter Umsetzung wird mit Natriumthiosulfat- und Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Rohausb. 130 g. XIV siedet bei 60.5°/104 Torr.

$C_7H_9ClF_6O$ (258.6) Ber. C 32.51 H 3.51 Cl 13.71 F 44.08
Gef. C 32.65 H 3.65 Cl 14.20 F 44.10