

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DIE MICHAELIS-ARBUZOV-REAKTION PERHALOGENIERTER OLEFINE III: TRIFLUORVINYLNHALOGENIDE $CF_2 = CFX^1$

Rainer Dittrich^a; Gerhard Hägele^a

^a Institut für Anorganische und Strukturchemie I, Universität Düsseldorf,

To cite this Article Dittrich, Rainer and Hägele, Gerhard(1981) 'DIE MICHAELIS-ARBUZOV-REAKTION PERHALOGENIERTER OLEFINE III: TRIFLUORVINYLNHALOGENIDE $CF_2 = CFX^1$ ', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 10: 1, 127 — 132

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108078281

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078281>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DIE MICHAELIS-ARBUZOV-REAKTION PERHALOGENIERTER OLEFINE III: TRIFLUORVINYLNHALOGENIDE $\text{CF}_2 = \text{CFX}$ ¹

RAINER DITTRICH und GERHARD HÄGELE

Institut für Anorganische und Strukturchemie I, Universität Düsseldorf

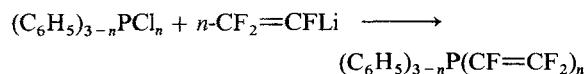
(Received July 2, 1980)

Die Umsetzungen von $\text{CF}_2 = \text{CFX}$ mit $(\text{RO})_3\text{P}$ werden untersucht, $\text{CFJ} = \text{CFP(O)(O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ und $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{O})\text{PCF} = \text{CFP(O)(O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ erhalten. ^1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR im Einzel- und Doppelresonanzverfahren bestimmen die vorzeichenkorrekten NMR-Parameter.

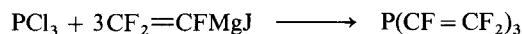
Reactions of $\text{CF}_2 = \text{CFX}$ and $(\text{RO})_3\text{P}$ are investigated. $\text{CFJ} = \text{CFP(O)(O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ and $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{O})\text{CF} = \text{CFP(O)(O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ are obtained. ^1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR in single and double resonance mode yielded signs and magnitudes of NMR parameters.

Trifluorvinylhalogenide $\text{CF}_2 = \text{CFX}$ sind präparativ gut zugänglich.²⁻⁴

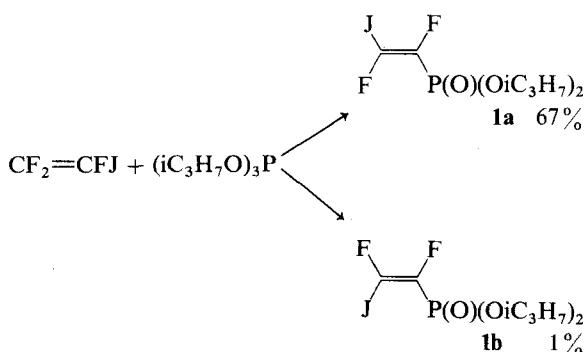
$\text{CF}_2 = \text{CFBr}$ kann bei -78°C in Ether mit CH_3Li zum $\text{CF}_2 = \text{CFLi}$ umgesetzt werden, das nach Horn⁵ in glatter Reaktion zur Knüpfung von Phosphor-trifluorvinyl-bindungen herangezogen werden kann:



$\text{CF}_2 = \text{CFJ}$ ist zur Bildung eines Grignard-Reagens $\text{CF}_2 = \text{CFMgJ}$ befähigt, das sich mit Phosphortrichlorid zum Tris-trifluorvinylphosphin umsetzen lässt.⁶

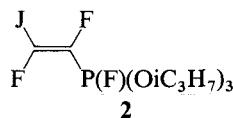


Trifluorvinyljodid kann im Eintopfverfahren direkt nach MICHAELIS-ARBUZOV ümgesetzt werden.

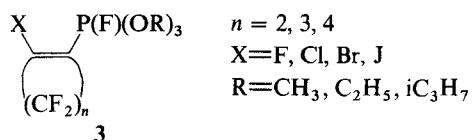


Wir erhielten 2-Jod-1,2-difluorethylen-phosphonsäuredi-isopropylester in einer Gesamtausbeute von 68%. Das bei $67^\circ\text{C}/0.05$ Torr siedende und bei $47-50^\circ\text{C}$ schmelzende Produkt lässt sich durch Vakuumsublimation bei $35-40^\circ\text{C}$ reinigen. Es zeichnet sich durch einen angenehmen, narkotisch wirkenden Geruch aus.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß nahezu reiner trans-Joddifluorvinylphosphonsäurediisopropylester (**1a**) neben geringen Mengen der entsprechenden cis-Verbindung (**1b**) entsteht. Das weniger elektronegative Jod aktiviert das trans-ständige Fluor zur MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion. Eine Phosphoran-Zwischenstufe,

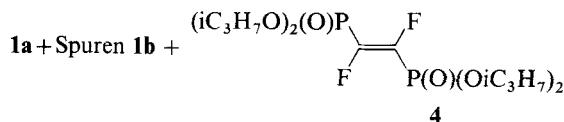
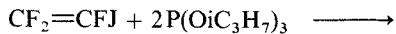


die wir im Falle der Perhalocycloalkene nachweisen konnten,¹ finden wir bei der Umsetzung zu **1a** bzw. **1b** nicht.



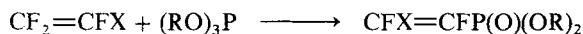
Die Phosphonsäurediisopropylester-Gruppierung $\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ aktiviert ihrerseits das trans-ständige Jod in (**1a**) zur erneuten MICHAELIS-

ARBUZOV-Reaktion. Setzt man nämlich $\text{CF}_2=\text{CFJ}$ mit $2\text{P}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ um, so bildet sich neben (**1a**), Spuren (**1b**), der trans-Difluorethenyl-bisphosphonsäuretetral-isopropylester, $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CF}=\text{CF}(\text{O})\text{P}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$:



(**1a**) und (**4**) fallen hierbei im Verhältnis 31:69 an, konnten aber nicht unzersetzt distillativ getrennt werden. Durch GC/MS- sowie NMR-Techniken können wir aber eindeutig (**1a**), (**1b**) und (**4**) identifizieren. Es zeigte sich nämlich, daß die Retentionszeiten in der Folge *cis* (**1b**) < *trans* (**1a**) < *sym* (**4**) anwachsen.

Das Studium der Reaktion:



zeigt, daß die Umsetzungsbereitschaft rasch abnimmt mit (a) sinkender Größe des Alkylrestes $\text{R} = i\text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ und (b) mit wachsender Elektronegativität des Halogens $\text{X} = \text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$.

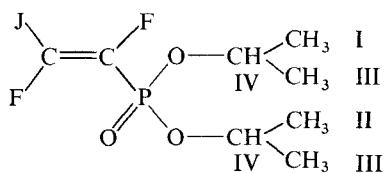
Während $\text{CFJ}=\text{CFP}(\text{O})(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ mit 68% Ausbeute gewonnen werden kann, bildet sich der analoge Ethylester nur zu 5% die analoge Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ wird nicht beobachtet; hier dominiert die Auto-MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion, die lediglich $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ liefert.

Analoge Umsetzungen mit $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ oder gar $\text{CF}_2=\text{FCl}$ und $(\text{RO})_3\text{P}$ ($\text{R} = i\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$) führten nicht in präparativ befriedigenden Mengen zu $\text{CFX}=\text{CFP}(\text{O})(\text{OR})_2$.

KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

An Hand der Modellsubstanz des trans-Joddifluorvinyl-phosphonsäurediisopropylesters (**1a**) wollen wir charakteristische Nichtäquivalenzphänomene und einen vorzeichengetreuen Satz von NMR-Parametern vorstellen.

Im 90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (**1a**) beobachten wir doppelte Nichtäquivalenz der Isopropyl-Methylgruppen.



Die *trans*-Joddifluorvinylgruppe übt einen stark anisotropen Effekt auf die Resonanzen der Methylgruppen I–III, nicht aber auf die Methinprotonen IV aus. Durch ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ und $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -Techniken weisen wir folgende Daten nach:

| | $\delta_{\text{H}}[\text{ppm}]$ | $^3J_{\text{HH}}[\text{Hz}]$ | $J_{\text{PH}}[\text{Hz}]$ |
|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| $\text{CH}_3 - \text{I}$ | 1.2474 | +6.22 | $\pm 0.2 - 0.4$ |
| $\text{CH}_3 - \text{II}$ | 1.2441 | +6.18 | $\pm 0.2 - 0.4$ |
| $\text{CH}_3 - \text{III}$ | 1.1958 | +6.20 | $\pm 0.3 - 0.6$ |
| $\text{CH} - \text{IV}$ | 4.6406 | <6.20> | +7.84 |

Durch $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ stellen wir ferner fest, daß beide Fluoratome des $\text{CFJ}=\text{CF}$ -Teils long-range-Kopplungen, $J_{\text{FH}} = 0.1-0.2$ Hz, zu den Methylgruppen I–III ausbilden. Vgl. hierzu Abb. 1–3.

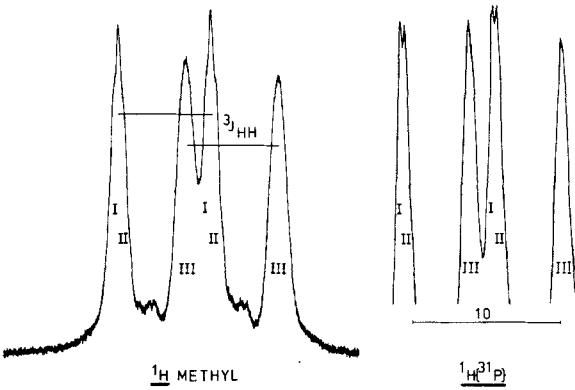


Abb. 1: 90 MHz ^1H - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR Spektrum von **1** Breitbandentkopplung Methylgruppen.

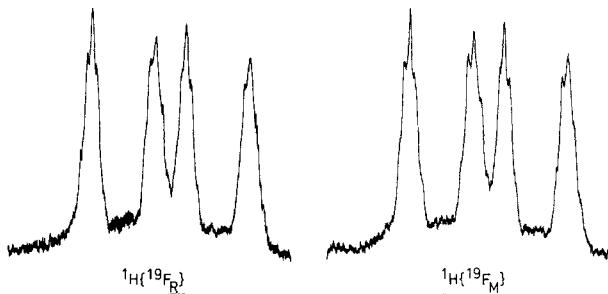


Abb. 2: 90 MHz ^1H - ^{19}F NMR Spektrum von **1** Breitbandentkopplung Methylgruppen.

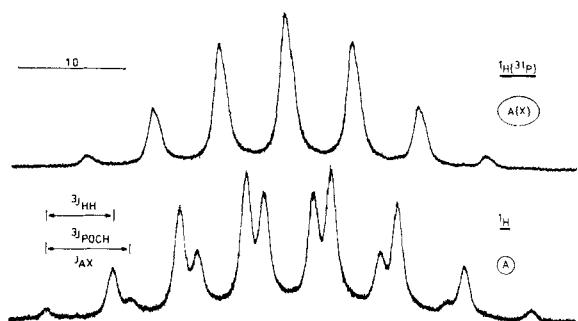
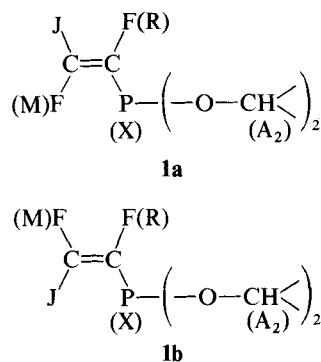


Abb. 3: 90 MHz ^1H - und $^1\text{H}\{-^3\text{P}\}$ -NMR Spektrum von 1
Breitbandentkopplung Methingruppen.

Da die Methinprotonen äquivalent auftreten und alle long-range-Kopplungen relativ klein sind, beschreiben wir für die nun folgenden ^{19}F - und ^{31}P -Arbeiten das Spinsystem in (2a) und (2b) mit A_2MRX :



Durch 84.665 MHz- ^{19}F -, $^{19}\text{F}\{^{19}\text{F}\}$ -Tickling und $^{19}\text{F}\{^{31}\text{P}\}$ -Selektive Entkopplung erhalten wir die Vorzeichen der Kopplungskonstanten $^2\text{J}_{\text{PF}}$, $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{cis}}$ und $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{trans}}$. Hierbei wird in Übereinstimmung

mit Literaturdaten das Vorzeichen der trans- F - F -Kopplung $^3\text{J}_{\text{FF}}^{\text{trans}}$ negativ gesetzt.⁷ 36.40 MHz- ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Arbeiten ergänzen die Befunde:

| | trans - CFJ = CFP | cis - CFJ = CFP |
|---|------------------------|-----------------|
| | (1a) | (1b) |
| $\delta\text{F}(\text{M})$ | δM | 61.214 ppm |
| $\delta\text{F}(\text{R})$ | δR | 84.480 ppm |
| $\delta\text{P}(\text{X})$ | δX | 21.231 ppm |
| $^2\text{J}_{\text{PF}}$ | J_{RX} | -5.362 ppm |
| $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{cis}}$ | J_{MX} | +87.39 Hz |
| $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{cis}}$ | J_{MX} | -12.62 Hz |
| $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{trans}}$ | J_{MR} | - |
| $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{trans}}$ | J_{MR} | +19.51 Hz |
| $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{trans}}$ | J_{MR} | +2.40 |
| $^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{trans}}$ | J_{MR} | -153.60 Hz |

Durch die höhere Isomerenselektivität der Kerne ^{19}F und ^{31}P konnten wir hier im Gegensatz zur Protonenresonanzspektroskopie auch die Daten der cis-Verbindung (1b) ermitteln. Vgl. hierzu Abb. 4-10.

Mit den zuvor getroffenen Vereinfachungen kann der hier relevante Teil des trans-Difluor-ethylen-bisphosphonsäure-tetraisopropylesters als

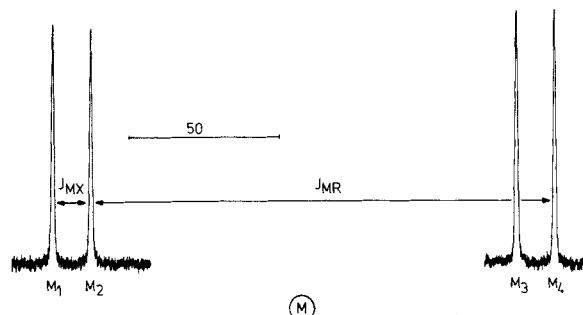


Abb. 4: 84, 68 MHz ^{19}F -NMR Spektrum von 1, Fluor-M.

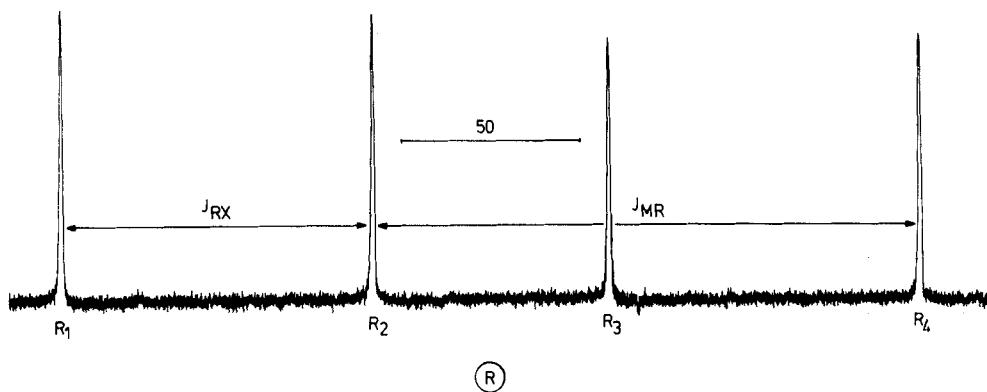
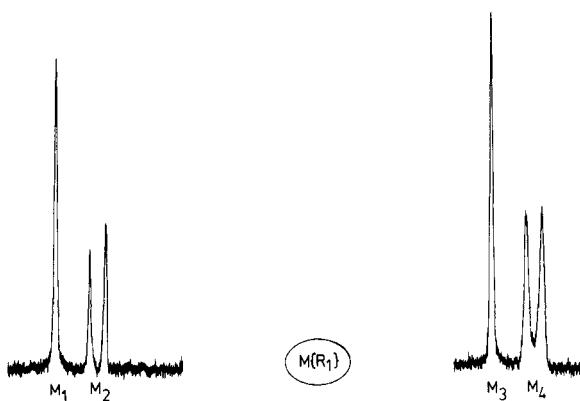
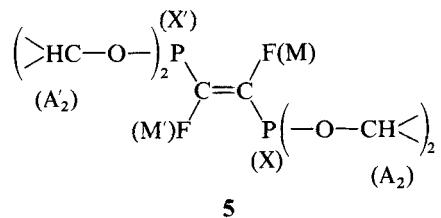


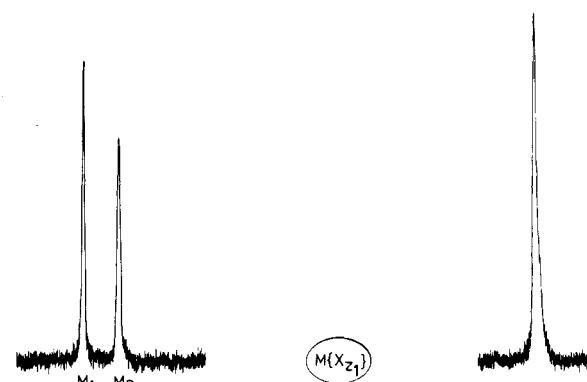
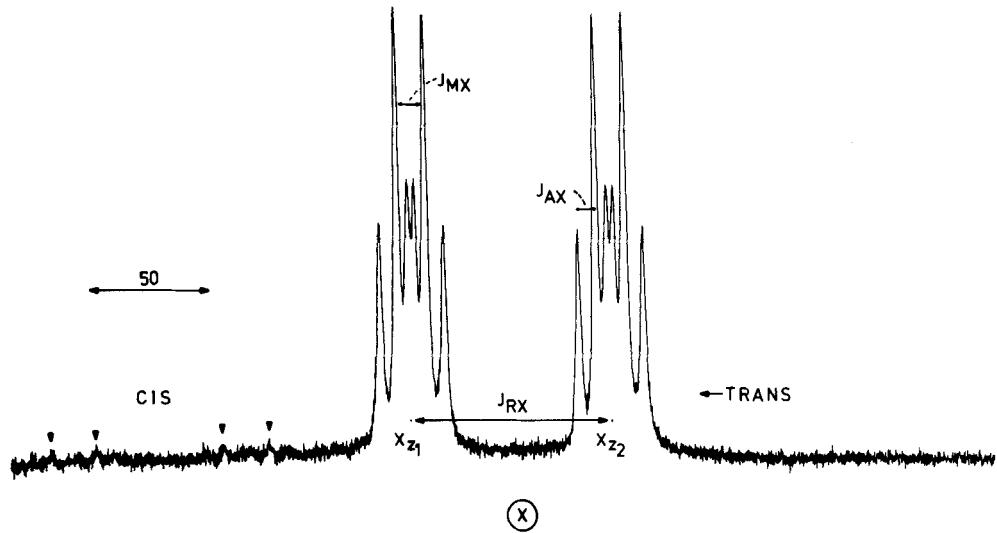
Abb. 5: 84, 68 MHz ^{19}F -NMR Spektrum von 1, Fluor-R.

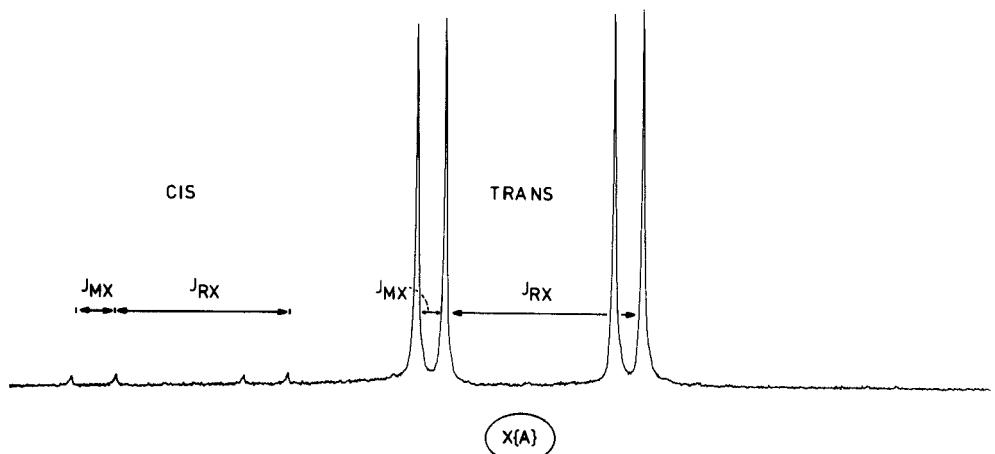
Abb. 6: 84, 68 MHz ^{19}F -{ ^{19}F }-Tickling.

ein $[\text{A}_2\text{MX}]_2$ -Spinsystem beschrieben werden.



Da hier überdies die long-range-Kopplungen J_{AM} und $J_{\text{AM}'}$ verschwindend klein oder gleich Null sind, ferner $|J_{\text{AX}}| \ll |J_{\text{MX}} - J_{\text{MX}'}|$ gilt, kann das ^{19}F -NMR-Spektrum von (4) mit guter

Abb. 7: 84, 68 MHz ^{19}F -{ ^{19}F }-Tickling.Abb. 8: 84, 68 MHz ^{19}F -{ ^{31}P }-Selektive Entkopplung.Abb. 9: 36, 43 MHz ^{31}P -NMR Spektrum von 1.

Abb. 10: 36, 43 MHz ^{31}P -{ ^1H }-Spektrum von 1. Breitbandentkopplung der Protonen

Näherung als $[\text{MX}]_2$ analysiert werden. Abb. 11-12 entnehmen wir:

$$\delta_{\text{M}} = \delta_{\text{F}} = 11.772 \text{ ppm}, \delta_{\text{X}} = \delta_{\text{P}} = -1.403 \text{ ppm}$$

$$\text{N} = \text{J}_{\text{MX}} + \text{J}_{\text{MX}'} = {}^2\text{J}_{\text{PF}} + {}^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{cis}} = 82.0 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

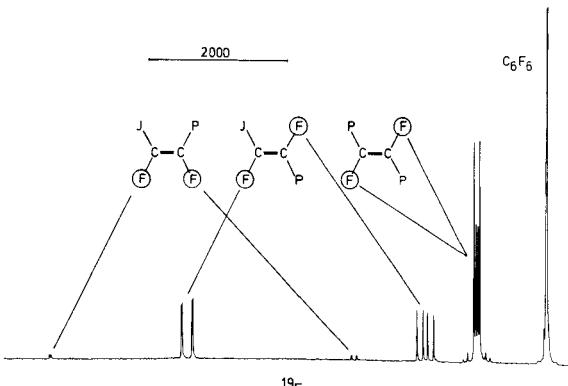
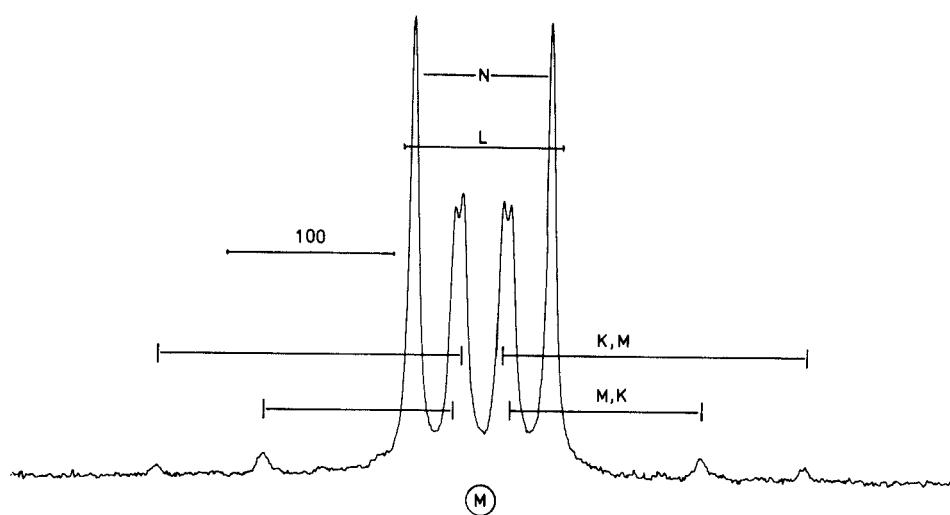
$$\text{L} = \text{J}_{\text{MX}} - \text{J}_{\text{MX}'} = {}^2\text{J}_{\text{PF}} - {}^3\text{J}_{\text{PF}}^{\text{cis}} = 94.5 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

$$\text{K} = \text{J}_{\text{MM}'} + \text{J}_{\text{XX}'} = {}^3\text{J}_{\text{FF}}^{\text{trans}} + {}^3\text{J}_{\text{PP}}^{\text{trans}} = 359.4 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

$$\text{bzw.} = 222.7 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

$$\text{M} = \text{J}_{\text{MM}'} - \text{J}_{\text{XX}'} = {}^3\text{J}_{\text{FF}}^{\text{trans}} - {}^3\text{J}_{\text{PP}}^{\text{trans}} = 222.7 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

$$\text{bzw.} = 359.4 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

Abb. 11: 84, 68 MHz ^{19}F -{ ^1H }-NMR Spektrum Übersicht des Reaktionsgemisches $\text{CF}_2=\text{CFJ} + 2\text{P}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$.Abb. 12: 84, 68 MHz ^{19}F -{ ^1H }-NMR Spektrum von 4 Ausschnitt zu Abb. 11.

Mit Bezug auf (1a) und (1b) folgt:

$$J_{MX} = {}^2J_{PF} = +88.25 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

$$J_{MX'} = {}^3J_{PF}^{\text{cis}} = -6.25 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

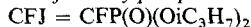
$$J_{MM'} = {}^3J_{FF}^{\text{trans}} = -146.3 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

$$J_{XX'} = {}^3J_{PP}^{\text{trans}} = \pm 33.4 \pm 0.2 \text{ Hz}$$

Da $|N| < |L|$, finden wir wiederum $\text{sign } {}^2J_{PF} = -\text{sign } {}^3J_{PF}$. Hier ergibt die direkte Analyse eines symmetrischen Systems unmittelbar die relativen Vorzeichen. Daß der hier gewählte $[\text{MX}]_2$ -Ansatz für $[\text{A}_2\text{MX}]_2$ ausreicht, zeigt eine vollständige Simulation mit $J_{AX} = J_{POCH} = 6.2 \text{ Hz}$, die im ^{19}F -Teil des $[\text{A}_2\text{MX}]_2$ lediglich zu Linienvorbreiterungen führt. Zusätzliche Feinaufspaltungen werden nicht beobachtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Joddifluorvinylphosphonsäurediisopropylester (1)



8.3 g (0.04 M) $\text{CF}_2 = \text{CFJ}$ und 9.4 g (0.045 M) $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$ wurden unter N_2 60 Std unter Rückfluß in einem Ölbad auf 80°C erwärmt, wobei die Kühlertemperatur -50°C betrug. Nach Abziehen von überschüssigem $\text{CF}_2 = \text{CFJ}$ und $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$ wurde feinfraktioniert. $K_{p,0,05} 67^\circ\text{C}$, $F_p 45-47^\circ\text{C}$. Das noch durch die entsprechende cis-Verbindung verunreinigte Produkt wurde mehrfach in Vakuum bei 35-40°C sublimiert, wodurch die reine trans-Verbindung erhalten werden konnte. Farblose Substanz, $F_p 49^\circ\text{C}$. Ausbeute 9.3 g (65.9%) (1). $P_{\text{ber}}: 8.75\%$; $P_{\text{gef}}: 8.72\%$; $J_{\text{ber}}: 35.84\%$; $J_{\text{gef}}: 35.95\%$

GC/MS: MG: 354

| | | |
|-------------|--------------------------|--|
| 41 (40.7%) | C_3H_5^+ | 143 (40.7%) $[\text{M} - 2\text{C}_3\text{H}_6 - \text{J}]^+$ |
| 43 (100.0%) | C_3H_7^+ | 185 (18.1%) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{J}]^+$ |
| 45 (27.4%) | | 271 (48.1%) $[\text{M} - 2\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}]^+$ |
| 65 (29.6%) | | 297 (19.6%) $[\text{M} - \text{OC}_3\text{H}_7 + 2\text{H}]^+$ |
| 07 (19.3%) | | 354 (0.9%) M^+ |

Bildung von trans-Difluoroethylenbis-phosphonsäuretetraiso-propylester (4) $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P(O)CF} = \text{CF(O)P(O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2$

5.2 g (0.025 M) $\text{CF}_2 = \text{CFJ}$ und 12.0 g (0.058 M) $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$ werden 80 Std. im Ölbad auf 100°C, erhitzt. Nach Abziehen von $\text{CF}_2 = \text{CFJ}$ und $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$ bleibt ein Rückstand aus 1a und 4, 31:69 nach NMR, GC/MS. Spuren (2b).

Versuche mit $\text{CF}_2 = \text{CFX} + (\text{RO})_3\text{P}$:

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{C}_3\text{H}_7$

$\text{X} = \text{J}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

5 mm NMR-Röhrchen, druckfest, abgeschmolzen. Mehrtägiges Erwärmen auf 80°C. ^{31}P -NMR-Kontrolle.

NMR-Messungen an (1a), (1b) u. (4)

50 Vol-%-Lösungen in $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{F}_6/\text{TMS}$ (50:40:5:5), druckfest abgeschmolzen.

BRUKER-HX 90 R-Spektrometer.

GC/MS

Varian-MAT-CH5 ANERKENNUNG

Herrn Dr. Schmidtberg, Inst. f. Org. Chemie der Universität Düsseldorf, danken wir für GC/MS-Messungen. Kalttron 113 bzw. Isohalothan stellten uns die Firman Kalichemie AG bzw. Hoechst AG freundlicherweise zur Verfügung. Die vorliegende Arbeit wurde durch das Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW gefördert.

LITERATUR

1. I: G. Bauer und G. Hägele; *Angew. Chem.*, **89**, 493 (1977). II: G. Bauer und G. Hägele; *Z. Naturforsch.*, **34b**, 1252 (1979).
2. M. W. Buxton, D. W. Ingram, F. Smith, M. Stacey und J. C. Tatlow; *J. Chem. Soc.*, **3**, 3830 (1952).
3. R. N. Haszeldine; *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4259.
4. J. D. Park, R. J. Seffl, und J. R. Lacher; *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 59 (1956), C. E. Griffin und R. N. Haszeldine; *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1398.
5. H. G. Horn, R. Köntges, F. Kolkmann und H. C. Marsmann; *Z. f. Naturforsch.*, **33B**, 1422 (1978).
6. A. H. Cowley und M. W. Taylor; *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1929 (1969).
7. J. W. Emsley, J. Feeney, und L. H. Sutcliffe; *High Resolution NMR Spectroscopy* Vol. 2, p. 914, Pergamon Press, 1966, Oxford.