

MICHAEL HANACK und HEINZ EGGENSBERGEROrganische Fluorverbindungen, VIII¹⁾**Umsetzung von Cyclopropylcarbinol,
Cyclobutanol und Cyclobuten mit Fluorwasserstoff.
Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 30. November 1962)

Bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol mit Fluorwasserstoff entsteht Cyclobutylfluorid und 4-Fluor-buten-(1). Daneben bilden sich Äther. Cyclobuten reagiert nur langsam unter Bildung von Cyclobutylfluorid. Die Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon wird beschrieben.

Wie bereits mitgeteilt, reagierten Nortricyclanol und Cyclocamphanol²⁾ mit Fluorwasserstoff ohne Umlagerung des Cyclopropanringes zu den entsprechenden Fluoriden, was auf die besondere Stabilität des Cyclopropanringes in diesen Verbindungen zurückgeführt wurde^{1,2)}. Die Übertragung dieser Reaktion auf einfacher gebaute Cyclopropylcarbinole führte zu einem anderen Ergebnis.

Cyclopropylcarbinol, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, reagierte bei -15° mit Fluorwasserstoff zu verschiedenen Reaktionsprodukten, wovon je nach Reaktionsbedingungen 20–25% aus Fluoriden bestanden. Diese setzten sich stets aus über 95% Cyclobutylfluorid, 1–3% 4-Fluor-buten-(1) und einer Spur eines dritten Fluorids, vermutlich Cyclopropylcarbinylfluorid, zusammen. Bei Anwendung eines großen Fluorwasserstoffüberschusses wurde in geringer Menge noch ein viertes Fluorid gefunden, das durch Addition von Fluorwasserstoff an 4-Fluor-buten-(1) entstanden war. Zur Strukturaufklärung wurden das 4-Fluor-buten-(1) und das Cyclobutylfluorid durch präparative Gaschromatographie getrennt. Das IR-Spektrum des 4-Fluor-butens-(1) war identisch mit dem des aus 4-Brom-buten-(1) und Kaliumfluorid hergestellten Präparats. Das des Cyclobutylfluorids war identisch mit dem des aus Cyclobutanol bzw. Cyclobuten und Fluorwasserstoff erhaltenen Produkts. Eine Bande bei 908/cm zeigte den Cyclobutanring. Durch fraktionierte Destillation der Fluoride wurde leicht flüchtiges Cyclobutylfluorid vom Sdp. 33–35° erhalten. Weitere 15–20% des Reaktionsproduktes bestanden aus Butadien sowie 60% einer höher siedenden Fraktion, die sich wiederum, wie die Gaschromatographie zeigte, aus drei Komponenten zusammensetzte. Nach Trennung durch präparative Gaschromatographie konnten sie als Äther identifiziert werden, wobei es sich auf Grund ihrer IR-Spektren vermutlich um Bis-cyclopropylcarbinyl-äther, Cyclopropyl-cyclobutyl-äther und

¹⁾ VII. Mitteil.: M. HANACK und W. KAISER, Liebigs Ann. Chem. 657, 12 [1962].

²⁾ M. HANACK, H. EGGENSBERGER und R. HÄHNLE, Liebigs Ann. Chem. 652, 96 [1962]; M. HANACK und H. EGGENSBERGER, ebenda 648, 3 [1961].

Dicyclobutyläther handelte. Die Elementaranalyse des Äthergemisches stimmte für Verbindungen mit dieser Zusammensetzung überein. Auf eine weitere Identifizierung wurde verzichtet.

Die Umsetzung von Methylcyclopropylcarbinol und Dicyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff bei -70° verlief uneinheitlich. In beiden Fällen entstanden neben anderen Reaktionsprodukten Äther.

Cyclobutanol ergab bei der Umsetzung mit Fluorwasserstoff mit Ausnahme von Cyclopropylcarbinylfluorid die gleichen Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol erhalten worden waren: 20% Fluoride, bestehend aus 98% Cyclobutylfluorid und 2% 4-Fluor-buten-(1), $\sim 20\%$ Butadien und 60% der oben beschriebenen Äther.

Zum Vergleich wurde Cyclobuten, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, mit Fluorwasserstoff umgesetzt. Die Addition erfolgte sehr langsam; erst bei 0° und 10 Stdn. Reaktionszeit sowie einem vierfachen Fluorwasserstoffüberschuß waren $\sim 10\%$ umgesetzt. Das Reaktionsprodukt bestand zu 98% aus Cyclobutylfluorid und zu 1% aus 4-Fluor-buten-(1) neben etwas Butadien.

Während Alkohole mit Fluorwasserstoff nur schwer zur Reaktion zu bringen sind, wobei sich selten Fluoride, wohl aber Äther bilden können³⁾, reagierten das Cyclopropylcarbinol und das Cyclobutanol leicht mit Fluorwasserstoff. Die sich primär aus Alkohol und Fluorwasserstoff bildende Oxoniumverbindung^{1,2)} spaltet Wasser ab, wobei ein Cyclopropylcarbinyl- bzw. ein Cyclobutylkation entsteht, die einen gemeinsamen resonanzstabilisierten nichtklassischen Zwischenzustand auszubilden in der Lage sind⁴⁾. Dadurch wird offenbar die Wasserabspaltung aus der Oxoniumverbindung erleichtert, so daß die Fluoridbildung, die bei anderen Alkoholen nur als Nebenreaktion auftritt, hier begünstigt ist. Das Cyclobutylfluorid wird nicht über das Cyclobuten als Zwischenstufe gebildet, wie die im Vergleich zum Cyclobutanol sehr geringe Reaktionsfähigkeit des Cyclobutens gegenüber Fluorwasserstoff beweist. Wie schon früher gezeigt¹⁾, wirkt Fluorwasserstoff bei Verbindungen, die zur Homoallylumlagerung befähigt sind, als schwaches LUCAS-Reagenz⁵⁾. Die bevorzugte Bildung von Cyclobutylfluorid sowie 4-Fluor-buten-(1) aus Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol steht damit in Übereinstimmung. Da die Reindarstellung von Cyclopropylcarbinylfluorid bisher noch nicht gelungen ist, muß die Frage offen bleiben, ob die Bildung des Cyclobutylfluorides bzw. des 4-Fluor-butens-(1) aus dem Cyclopropylcarbinol über das Cyclopropylcarbinylfluorid erfolgt, das dann in thermodynamisch kontrollierter Reaktion die gefundenen Reaktionsprodukte ergibt. Weitere Untersuchungen über solche Fluoride sind im Gange.

Auch Methyl-cyclopropylcarbinyl-äther konnte mit Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht werden, zu 75% trat in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen²⁾ Ätherspaltung ein. 10% des Reaktionsproduktes bestanden aus Fluoriden, wiederum

³⁾ W. KLATT, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 225 [1935]; K. WIECHERT und R. HOFFMEISTER, J. prakt. Chem. [4] **10**, 290 [1960].

⁴⁾ vgl. R. H. MAZUR, W. N. WHITE, D. A. SEMENOW, C. C. LEE, M. S. SILVER und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4390 [1959]; s. auch M. HANACK und H. EGGENSBERGER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁵⁾ H. J. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. **52**, 802 [1930].

als Cyclobutylfluorid (98%) und 4-Fluor-buten-(1) identifizierbar. Nach wasserfreier Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnte neben anderen nicht identifizierten Produkten gaschromatographisch auch Methanol nachgewiesen werden. Eine Ätherspaltung trat auch bei zweitätigem Aufbewahren einer Lösung von Methyl-cyclopropylcarbinyl-äther in feuchtem Äther unter Zusatz von wenig Bortrifluorid ein. Nach der Aufarbeitung konnte neben einer Reihe nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe ebenfalls Methanol nachgewiesen werden. Bei der Darstellung von Methyl-cyclopropylcarbinyl-äthern aus Cyclopropylcarbinolen, Diazomethan und Bortrifluorid empfiehlt es sich deshalb, nach Zugabe der Diazomethanlösung schnell aufzuarbeiten.

Methylcyclopropylketon, Dicyclopropylketon und 2-Methyl-dicyclopropylketon waren mit Fluorwasserstoff nicht zur Reaktion zu bringen. Neben etwas fluorfreien Polymerisaten wurden die Ketone unverändert zurückgewonnen. Die am Cyclo-camphanon und Nortricyclanon^{1,2)} gemachte Beobachtung, daß eine in α -Stellung befindliche Ketogruppe die Spaltung des Cyclopropanringes durch Fluorwasserstoff verhindert, konnte damit an diesen Ketonen bestätigt werden.

Auch Cyclopropan-carbonsäure und Cyclopropan-dicarbon-säure-dimethylester reagierten nicht mit Fluorwasserstoff.

Für andere Untersuchungen über Umlagerungsreaktionen von Cyclopropanverbindungen wurde das Fluormethylcyclopropylketon benötigt. Da der Cyclopropanring in α -Cyclopropylketonen von Fluorwasserstoff nicht angegriffen wird, bestand deshalb die Möglichkeit, über die entsprechenden Diazoketone zu Fluormethylcyclopropylketon zu gelangen, eine Reaktion, die vereinzelt schon an anderen aliphatischen Diazoketonen untersucht worden ist⁶⁾. Aus Cyclopropan-carbonsäurechlorid und Diazomethan wurde in guter Ausbeute das entsprechende Diazoketon dargestellt und dieses in ätherischer Lösung mit einem Überschuß von Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht. In einer Ausbeute von 26% entstand Fluormethylcyclopropylketon vom Sdp.₅₅ 58–60°. Im Vergleich zum Chlormethylcyclopropylketon ($\nu_{C=O}$ = 1720/cm) zeigte es eine nach höheren Wellenzahlen verschobene, leicht aufgespaltene Carbonylbande bei 1740/cm. Die Umsetzung des aus Cyclopropan-carbonsäurechlorid mit Benzoylchlorid und Kaliumfluorid dargestellten Cyclopropan-carbonsäurefluorids mit Diazomethan und Fluorwasserstoff⁷⁾ ergab nur 8% Fluormethylcyclopropylketon. Deshalb wurde die Darstellung auch noch auf folgende Weise versucht: Das aus Cyclopropan-carbonsäurechlorid und Diazomethan erhaltene Diazoketon wurde mit konz. Salzsäure in das Chlormethylcyclopropylketon übergeführt⁸⁾. Durch Austausch des Chlors gegen Fluor mit Kaliumfluorid in Diäthylenglykol wurden 21% Fluormethylcyclopropylketon erhalten. Dieses wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in das Fluormethylcyclopropylcarbinol übergeführt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

⁶⁾ I. L. KNUNJANZ, J. M. KISSEL und E. G. BYCHOWSKAJA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1956, 377, C. 1957, 10455; E. D. BERGMANN und R. IKAN, Chem. and Ind. 1957, 394.

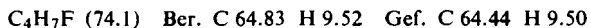
⁷⁾ vgl. G. OLAH und S. KUHN, Chem. Ber. 89, 864 [1956].

⁸⁾ vgl. T. MALKIN und M. NIERENSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 52, 1504 [1930].

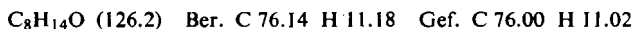
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff: 14.4 g (0.2 Mol) Cyclopropylcarbinol, gelöst in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden bei -15° 3 Stdn. mit 8 g (0.4 Mol) wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse (10 m K-Säule, 40° , 0.8 at) des Reaktionsproduktes ergab, bez. auf die entstandenen Fluoride, 98% Cyclobutylfluorid und 2% 4-Fluor-buten-(1) neben Spuren eines dritten Fluorids, bei dem es sich vermutlich um Cyclopropylcarbonylfluorid handelte. Weiterhin entstand 1–2% eines Fluorids, das durch Addition von Fluorwasserstoff an 4-Fluor-buten-(1) gebildet worden war. Zur weiteren Identifizierung wurden Cyclobutylfluorid und 4-Fluor-buten-(1) durch präparative Gaschromatographie getrennt und ihre IR-Spektren aufgenommen. Cyclobutylfluorid zeigte keine auf eine Doppelbindung oder einen Dreiring deutenden Banden, dagegen die für einen Cyclobutanring charakteristische Absorption bei 908/cm. Das Spektrum war weiterhin identisch mit dem des aus Cyclobuten und Fluorwasserstoff gewonnenen Reaktionsproduktes. Das Spektrum des 4-Fluor-butens-(1) war identisch mit dem einer authentischen Probe. Insgesamt wurden 16 Ansätze untersucht, bei denen Cyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht wurde. Stets wurde, bez. auf die entstehenden Fluoride, in überwiegender Menge Cyclobutylfluorid gefunden.

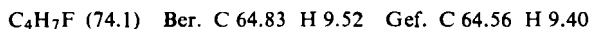
Zur Reindarstellung des Cyclobutylfluorids wurde dieses über eine 1 m lange Vigreux-Kolonnen mit Kühlfinger vom Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und in einer auf -70° gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach erneuter fraktionierter Destillation wurde gaschromatographisch praktisch reines, leicht flüchtiges Cyclobutylfluorid vom Sdp. $33-35^{\circ}$ erhalten. Mittlere Ausbeute 1.5 g (10% d. Th.).



Neben den Fluoriden zeigte die gaschromatographische Analyse unter den angegebenen Bedingungen noch etwa 10–20% Butadien sowie drei weitere Verbindungen höherer Retentionszeit, die etwa 60% des Gesamtreaktionsproduktes ausmachten. Die drei Komponenten wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt (4 m K-Säule, 100° , 1.5 at) und ihre IR-Spektren aufgenommen. Alle drei Spektren zeigten keine für die Hydroxylgruppe charakteristischen Frequenzen, dagegen fanden sich stets Banden in dem für Äther sowie Dreiring und in zwei Fällen auch für einen Vierring charakteristischen Absorptionsgebieten. Nach dem Abdestillieren der Fluoride und des Tetrachlorkohlenstoffes konnten 7.5 g Äthergemisch vom Sdp. $110-130^{\circ}$ gewonnen werden.



4-Fluor-buten-(1): Zu einer Suspension von 20 g (0.33 Mol) i. Vak. getrocknetem Kaliumfluorid in 100 ccm Diäthylenglykol wurden bei einer Ölbadtemperatur von 140° unter starkem Rühren im Verlauf von 4 Stdn. 22.5 g (0.166 Mol) reines 4-Brom-buten-(1) zugegeben. Das entstandene Fluorid wurde laufend über eine Kolonne in eine auf -70° gekühlte Vorlage destilliert, über Kaliumfluorid und Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Erhalten wurden 3.7 g (30% d. Th.) gaschromatographisch einheitliches 4-Fluor-buten-(1) vom Sdp. $29-31^{\circ}$.



Das Fluorid ergab die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen. Das IR-Spektrum zeigte die für eine monosubstituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 920, 995, 1415, 1645, 3025 und 3085/cm.

Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes (10 m K-Säule, 40° , 0.8 at) ergab, daß beim Austausch von Brom gegen Fluor noch Butadien entstanden war.

3.7 g (0.05 Mol) 4-Fluor-buten-(1) in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei 0° 6 Stdn. mit 2 g (0.1 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse ergab neben 40% nicht umgesetztem 4-Fluor-buten-(1) und 10% Butadien ein weiteres Fluorid höherer Retentionszeit. Dieses war mit dem aus Cyclopropylcarbinol und Fluorwasserstoff entstandenen Difluorprodukt identisch. Danach handelt es sich um das Additionsprodukt von Fluorwasserstoff an 4-Fluor-buten-(1).

Umsetzung von Methylcyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff: 8.6 g (0.1 Mol) Methylcyclopropylcarbinol, gelöst in 100 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°), wurden bei –70° 8 Stdn. mit 8 g (0.4 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Wie die gaschromatographische Analyse zeigte, bestand das Reaktionsprodukt aus sieben Komponenten. Das Reaktionsgemisch war fluorhaltig und das IR-Spektrum zeigte eine starke Ätherbande.

Umsetzung von Dicyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff: 11.2 g (0.1 Mol) Dicyclopropylcarbinol, gelöst in 100 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°), wurden bei –70° 2 Stdn. mit 4 g (0.2 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse zeigte mehrere Komponenten, deren Retentionszeiten etwa dreimal größer waren als die von Dicyclopropylcarbinol. Das Reaktionsprodukt konnte unzersetzt destilliert werden. Sdp.₁₂ 135–140°. Banden bei 1020 und 820/cm im IR-Spektrum deuten auf einen Dreiring, eine mittelstarke Bande bei 1100/cm auf einen Äther.

Cyclobutanol

a) *Darstellung*⁹⁾: Cyclopropylcarbinol wurde mit verd. Salzsäure umgesetzt und mit Natronlauge neutralisiert. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation des Rohproduktes über eine Vigreux-Kolonnen wurde gaschromatographisch einheitliches Cyclobutanol vom Sdp. 122–123° erhalten. Ausb. 65% d. Th.

Wie die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes (2 m K-Säule, 70°, 2 at) zeigte, waren bei der Isomerisierung des Cyclopropylcarbinols neben 80% Cyclobutanol und 5% nicht umgesetztem Cyclopropylcarbinol 10% Buten-(1)-ol-(4) und 5% Cyclobutylchlorid und 4-Chlor-buten-(1) entstanden. Die Identifizierung der Chloride erfolgte mit Hilfe von Vergleichspräparaten.

b) *Umsetzung mit Fluorwasserstoff:* 7.2 g (0.1 Mol) Cyclobutanol, gelöst in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden bei –15° 2 Stdn. mit 4 g (0.2 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse (10 m K-Säule, 40°, 0.8 at) zeigte, bez. auf die entstandenen Fluoride, 99% Cyclobutylfluorid und 1% 4-Fluor-buten-(1). Weiterhin wurden etwa 10% Butadien und 60% der gleichen Äther, die bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff entstanden waren, gefunden.

Cyclobuten

a) *Darstellung*

Pentaerythrylbromid: Das in der Literatur¹⁰⁾ angegebene Verfahren wurde in folgender Weise abgeändert: 250 g (1.84 Mol) i. Vak. getrockneter Pentaerythrit wurde in einem 1-l-Dreihalskolben im Ölbad auf 80° erhitzt und unter Rühren 1000 g (3.7 Mol) frisch dest. Phosphortribromid innerhalb von 3 Stdn. zugegeben. Durch das Reaktionsgemisch wurde Stickstoff geleitet. Innerhalb von 8 Stdn. wurde die Temperatur auf 170° gesteigert. Nach 20 Stdn. wurde zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch 200 ccm Wasser gegeben und unter Stickstoff auf 80° erhitzt. Das dickflüssige Reaktionsprodukt wurde in 1.5 l Wasser gegeben, abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser und zuletzt mit 300 ccm kaltem Äthanol gewaschen.

⁹⁾ M. C. CASERIO, W. H. GRAHAM und J. D. ROBERTS, Tetrahedron [London] **11**, 171 [1960].

¹⁰⁾ H. B. SCHURINK, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 476.

Das Rohprodukt wurde dann mit einer Mischung von Äthanol/Aceton (4 : 1) zwei Tage extrahiert. Erhalten wurden 534 g (75% d. Th.) vom Schmp. 157–160°.

*Methylencyclobutan*¹¹⁾: Zu einer Lösung von 15 g Zinkbromid in 40 ccm Äthanol und 800 ccm Wasser wurden unter Rühren 590 g (9 Mol) Zinkstaub gegeben. Bei einer Ölbadtemperatur von 100° wurden durch einen weiten Kühler innerhalb von 2 Stdn. 775 g (2 Mol) *Pentaerythrylbromid* eingetragen. Das entstandene Kohlenwasserstoffgemisch wurde während der Reaktion zusammen mit Wasser in eine auf –15° gekühlte Vorlage destilliert. Nach dem Trocknen wurde gaschromatographisch analysiert (10 m K-Säule, 40°, 0,8 at). Das Kohlenwasserstoffgemisch bestand danach aus: 55% Methylencyclobutan, 30% Spiropentan und 15% 2-Methyl-buten-(1). Die drei Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt und die IR-Spektren aufgenommen. Das Spektrum von 2-Methyl-buten-(1) zeigte alle für eine unsymmetrisch disubstituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 890, 1650, 1780 und 3085/cm. Bei der Ozonolyse des Kohlenwasserstoffgemisches konnte weiterhin neben Cyclobutanon auch Methyläthylketon nachgewiesen werden. Die Spektren von Spiropentan und Methylencyclobutan zeigten die in der Literatur angegebenen charakteristischen Banden¹²⁾.

Nachdem das Kohlenwasserstoffgemisch (111 g = 81% d. Th.) einmal über eine Kolonne mit Kühlfinger destilliert worden war, bestand die letzte Fraktion (90 g) vom Sdp. 35–40° aus 80% Methylencyclobutan, 15% Spiropentan und 5% 2-Methyl-buten-(1).

Cyclobutanon: 30 g des so erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches vom Sdp. 35–40° wurden in Gegenwart von Pyridin in Methylenchlorid bei –70° ozonisiert¹³⁾. Erhalten wurden 1 g Methyläthylketon (identifiziert durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe) und 15 g gaschromatographisch einheitliches *Cyclobutanon* vom Sdp. 97–100°.

*Dimethylcyclobutylamin*¹¹⁾: *Cyclobutanon* wurde zu einer äthanol. Lösung von *Methylamin* gegeben, das entstandene Additionsprodukt mit Platindioxid als Katalysator hydriert und mit *Ameisensäure* und *Formaldehyd* methyliert. Aus 30 g *Cyclobutanon* konnten 30 g (66% d. Th.) *Dimethylcyclobutylamin* vom Sdp. 98–100° gewonnen werden.

*Cyclobuten*¹¹⁾: *Dimethylcyclobutylamin* wurde in äther. Lösung mit *Methyljodid* in quantitativer Ausbeute zum *Trimethyl-cyclobutylammoniumjodid* umgesetzt und mit Silberoxid in wäßriger Lösung die freie quartäre Ammoniumbase gewonnen. Diese wurde bei 140°/70 Torr zersetzt. Das entstehende Cyclobuten wurde vom Trimethylamin durch Waschen mit verd. Salzsäure befreit und in einer kleinen Kühlfalle bei –70° kondensiert. Aus 25 g Ammoniumsalz konnten 3.5 g (70% d. Th.) kondensiertes *Cyclobuten* gewonnen werden.

b) *Umsetzung mit Fluorwasserstoff*: 3.5 g (0.07 Mol) Cyclobuten wurden in 100 ccm auf –20° gekühlten Tetrachlorkohlenstoff destilliert und bei dieser Temperatur 4 Stdn. mit 3.8 g (0.14 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Wie die gaschromatographische Analyse zeigte (10 m K-Säule, 40°, 0,8 at), war keine Reaktion eingetreten. Die Lösung von Cyclobuten in Tetrachlorkohlenstoff wurde dann 10 Stdn. bei 0° mit 7.6 g (0.28 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß etwa 10% des Cyclobutens umgesetzt worden waren, wobei sich, bez. auf die entstandenen Fluoride, 98% *Cyclobutylfluorid* und 2% *4-Fluor-buten-(1)* gebildet hatten. Weiterhin konnte *Butadien* nachgewiesen werden.

Das Cyclobutylfluorid wurde weiterhin durch sein IR-Spektrum identifiziert.

¹¹⁾ vgl. J. D. ROBERTS und C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 [1949].

¹²⁾ D. W. SCOTT, H. L. FINKE, W. N. HUBBARD, J. P. McCULLOUGH, M. E. GROSSE, K. D. WILLIAMSON, G. WADDINGTON und H. M. HUFFMAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4664 [1950]; vgl. V. SLABEY, ebenda **76**, 3604 [1954].

¹³⁾ J. M. CONIA, P. LERIVEREND und J. L. RIPOLL, Bull. Soc. chim. France **1961**, 1803.

Methyl-cyclopropylcarbinyl-äther

a) *Darstellung*: 21.6 g (0.3 Mol) *Cyclopropylcarbinol* wurden in 500 ccm absol. Äther gelöst, 1.5 ccm *Bortrifluorid-ätherat* zugegeben und unter Eiskühlung 1 l einer äther. *Diazomethan-Lösung* (0.5–0.6 Mol)¹⁴⁾ innerhalb von 6 Stdn. zugetropft. Nach dem Waschen der äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung und Wasser wurde getrocknet und nach dem Entfernen des Äthers mehrmals über Natrium fraktioniert destilliert. Erhalten wurden 12.7 g (49% d. Th.) vom Sdp. 62–64°.



b) *Umsetzung mit Fluorwasserstoff*: 8.6 g (0.1 Mol) *Methyl-cyclopropylcarbinyl-äther*, gelöst in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden bei 0° 6 Stdn. mit 4 g (0.2 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Die Gaschromatographie (10 m K-Säule, 40°, 0.8 at) zeigte, bez. auf die entstandenen Fluoride, 98% *Cyclobutylfluorid* und 2% *4-Fluor-buten-(1)*. Die Fluoride wurden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie abgetrennt; ihre IR-Spektren waren identisch mit denen authentischer Proben. Neben den Fluoriden bestand das Reaktionsprodukt aus nicht umgesetztem Äther (~25%) sowie anderen, nicht identifizierten Reaktionsprodukten.

Bei einem weiteren Ansatz wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die gaschromatographische Analyse zeigte *Methanol*.

Umsetzung mit Fluorwasserstoff von:

a) *Methylcyclopropylketon*: Je 4.25 g (0.025 Mol) *Methylcyclopropylketon*, gelöst in 60 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°), wurden bei 15° mit 3 g (0.15 Mol) Fluorwasserstoff 8 bzw. 24 Stdn. umgesetzt. Es wurde nur unverändertes Ausgangsprodukt isoliert.

b) *Dicyclopropylketon*: 11 g (0.1 Mol) *Dicyclopropylketon*, gelöst in 100 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°), wurden bei 0° 6 Stdn. mit 8 g (0.4 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Es wurden 9.8 g (90% d. Th.) unverändertes Keton zurückgewonnen.

c) *2-Methyl-dicyclopropylketon*: 3.7 g (0.03 Mol) *2-Methyl-dicyclopropylketon*¹⁵⁾, in 100 ccm Methylenchlorid bei 15° 8 Stdn. mit 6 g (0.3 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt, lieferte nur unverändertes Keton zurück.

d) *Cyclopropan-carbonsäure*: 8.6 g (0.1 Mol) *Cyclopropan-carbonsäure*, in 80 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°) bei 15° 20 Stdn. mit 8 g (0.4 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt, blieben unverändert.

e) *Cyclopropan-dicarbonsäure-dimethylester (Isomeregemisch)*: 15.8 g (0.1 Mol) *Cyclopropan-dicarbonsäure-dimethylester*, gelöst in 150 ccm Petroläther (Sdp. 30–50°), wurden bei 0° 24 Stdn. mit 8 g (0.4 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Isoliert wurde nur unverändertes Ausgangsprodukt.

Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon

a) *Diazoketon*: 31.2 g (0.3 Mol) *Cyclopropan-carbonsäurechlorid*¹⁶⁾ wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung und Rühren zu 1.3 l äther. *Diazomethan-Lösung* (0.65–0.75 Mol) innerhalb von 3 Stdn. zugetropft. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde der Äther i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bei –5° zu gelben Nadeln. Ausb. 31 g (93% d. Th.).

b) *Umsetzung des Diazoketons mit Fluorwasserstoff*: Das unter a) dargestellte Diazoketon wurde für die Umsetzung mit Fluorwasserstoff nicht isoliert. Die äther. Lösung des *Diazoketons* wurde auf etwa 500 ccm eingengt und scharf getrocknet. Bei 0° wurden dann inner-

¹⁴⁾ vgl. EUGEN MÜLLER und W. RUNDEL, *Angew. Chem.* 70, 105 [1958].

¹⁵⁾ M. HANACK und H. EGGENSBERGER, *Chem. Ber.* 96, 1259 [1963].

¹⁶⁾ L. I. SMITH und E. R. ROGIER, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4047 [1951].

halb von 20 Min. 18 g (0.9 Mol) *Fluorwasserstoff* zugetropft und die Temperatur langsam auf 40° gesteigert. Dabei entwickelte sich reichlich Stickstoff. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 90 g getrocknetes Kaliumfluorid gegeben und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Äthers wurde fraktioniert destilliert. Erhalten wurden 8.2 g *Fluormethylcyclopropylketon* (26% d. Th., bez. auf Cyclopropan-carbonsäurechlorid) vom Sdp.₅₅ 58–60°, weiterhin 1.5 g *Chlormethylcyclopropylketon*. Das IR-Spektrum des Fluormethylcyclopropylketons zeigte eine aufgespaltene Carbonylbande bei 1740/cm. Banden bei 812 und 1012/cm zeigten den Dreiring.

Das Fluormethylcyclopropylketon war beständig gegenüber alkalischer Kaliumpermanganatlösung, Tetranitromethan wurde nicht gelb gefärbt.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 131–132°.

C₁₁H₁₁FN₄O₄ (282.2) Ber. C 46.81 H 3.92 Gef. C 46.75 H 3.88

c) *Cyclopropan-carbonsäurefluorid*: Versuche, Cyclopropan-carbonsäurefluorid durch Umsetzung von Cyclopropan-carbonsäurechlorid mit Kaliumfluorid darzustellen, ergaben trotz 30stdg. Reaktionszeit nur Ausbeuten von 30%. Deshalb wurde wie bei der Darstellung von Acetylfluorid verfahren¹⁷⁾:

43 g (0.5 Mol) *Cyclopropan-carbonsäure* wurden mit 15 g (0.25 Mol) *Kaliumfluorid* auf 150° erwärmt und unter Rühren 35 g (0.25 Mol) *Benzoylchlorid* zugetropft. Das entstehende *Cyclopropan-carbonsäurefluorid* wurde laufend über eine kurze Kolonne aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Im Verlauf von 4 Stdn. wurden so 16 g Rohprodukt erhalten. Nach erneuter Destillation konnten 12 g (54% d. Th.) reines Säurefluorid vom Sdp. 80–81° gewonnen werden. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich bereits beim Stehenlassen im geschlossenen Kolben zersetzt. Bei Zugabe von Wasser entsteht momentan Cyclopropan-carbonsäure. Das IR-Spektrum zeigte die für Säurefluoride im Vergleich zu den Säurechloriden nach höheren Wellenzahlen verschobene Carbonylbande: Cyclopropan-carbonsäurechlorid 1785/cm, Cyclopropan-carbonsäurefluorid 1840/cm.

d) *Umsetzung von Cyclopropan-carbonsäurefluorid mit Diazomethan*: 11 g (0.125 Mol) *Cyclopropan-carbonsäurefluorid* wurden bei Raumtemperatur zu 170 ccm äther. *Diazomethan-Lösung* (0.09 Mol) langsam zugetropft⁷⁾. Die gelbe Farbe der Lösung hellte sich unter Stickstoffentwicklung auf. Zum Reaktionsgemisch wurden noch 1.5 g (0.05 Mol) *Fluorwasserstoff* zugegeben und über Nacht stehengelassen. Erhalten wurden 1 g (8% d. Th.) *Fluormethylcyclopropylketon*.

e) *Chlormethylcyclopropylketon*: Aus 62.5 g (0.6 Mol) *Cyclopropan-carbonsäurechlorid* und 2.6 l äther. *Diazomethan-Lösung* (1.3–1.6 Mol) wurde, wie bei a) beschrieben, Diazoketon dargestellt. Zu der äther. Diazoketonlösung wurden unter Wasserkühlung und starkem Rühren 115 g (1.2 Mol) konz. Salzsäure innerhalb von 30 Min. zugegeben. Es wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen der Äther abdestilliert. Erhalten wurden 57 g (80% d. Th.) *Chlormethylcyclopropylketon* vom Sdp.₁₂ 53–54°.

C₅H₇ClO (118.6) Ber. C 51.03 H 5.96 Cl 29.63 Gef. C 51.26 H 6.16 Cl 29.90

Das IR-Spektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 815 und 1025/cm.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 126–127°.

f) *Umsetzung von Chlormethylcyclopropylketon mit Kaliumfluorid*: 47.5 g (0.4 Mol) *Chlormethylcyclopropylketon* wurden unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. zu einer Suspension von 46.5 g (0.8 Mol) i. Vak. getrocknetem *Kaliumfluorid* in 300 ccm Diäthylenglykol zugetropft.

¹⁷⁾ A. N. NESMEJANOW und E. S. KAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 370 [1934].

Die Temperatur betrug 150°, und es wurde 20 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt. Das *Fluormethylcyclopropylketon* wurde i. Vak. direkt aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Ausb. 9 g (21% d. Th.).

Fluormethylcyclopropylcarbinol: 15.5 g (0.15 Mol) *Fluormethylcyclopropylketon* wurden bei Raumtemperatur mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Die gaschromatographische Analyse zeigte (Golay-Kapillar-Säule, 25 m Q, 100°, 0.3 at) außer *Fluormethylcyclopropylcarbinol* noch ein Nebenprodukt (5%), bei dem es sich vermutlich um 1-Fluor-pentanol-(2) handelte. Durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne konnte gaschromatographisch reines *Fluormethylcyclopropylcarbinol* erhalten werden. Sdp.₃₀ 58–60°. Ausb. 11 g (70% d. Th.).

C_5H_9FO (104.1) Ber. C 57.67 H 8.71 F 18.25 Gef. C 57.54 H 8.80 F 17.95

Das IR-Spektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 820 und 1020/cm. Die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen verliefen negativ.