

Peter Weyerstahl*), Dieter Klamann, Carl Finger, Friedrich Nerdel und Joachim Buddrus

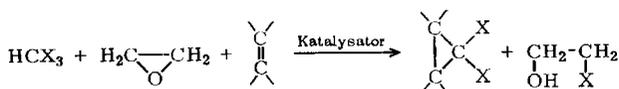
Eine einfache Darstellung von 1.1-Dihalogen-cyclopropanen***)

Aus den Esso-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg und der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

(Eingegangen am 22. Dezember 1966)

Die Darstellung von 1.1-Dihalogen-cyclopropanen aus Olefinen, Trihalogenmethan und Äthylenoxid in Gegenwart eines salzartigen Katalysators wird beschrieben. Die Reaktionen werden über intermediär gebildetes Dichlor-, Fluorchlor- und Difluorcarben formuliert.

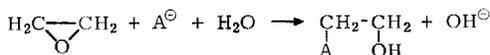
Wie kürzlich berichtet¹⁾, reicht die Basizität des mit bestimmten Katalysatoren versetzten Äthylenoxids aus, um aus Haloformen Halogenwasserstoff abzuspalten und in Gegenwart von Olefinen Dihalogen-cyclopropane zu bilden.



Wir haben diesen neuen Weg zur Erzeugung von „Dihalogen-carbenen“^{2,3)} näher untersucht, da das Verfahren einfach erschien und gegenüber den bisher bekannten Carben-Verfahren³⁾ den Vorteil hat, daß keine Vorstufen, wie z. B. Kalium-tert.-butylat, hergestellt werden müssen, sondern alle Ausgangsmaterialien billige, käufliche Produkte sind. In der Wirtschaftlichkeit ist es auch dem Verfahren von *Robinson*⁴⁾ überlegen, obwohl dieses mit Natriumhydroxid als Base arbeitet. Schließlich ist die Aufarbeitung sehr einfach und die Reinheit der erhaltenen Produkte ausgezeichnet.

Unser Verfahren erfordert die Anwesenheit eines im Reaktionsmedium löslichen Salzes. Dieser Katalysator greift in das summarische Geschehen nicht ein und kann weitgehend unverändert zurückgewonnen werden.

Die Öffnung von Epoxidringen durch Halogen-Anionen in wäßrigem Medium ist von *Brönsted*⁵⁾ untersucht worden:



*) Neue Anschrift: Technische Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie.

**) Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptversammlung 1965 der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Bonn am 14. 9. 1965.

1) F. Nerdel und J. Buddrus, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3585; D. Klamann und P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* **77**, 1028 (1965); D. Klamann und K. Ulm, ebenda **77**, 1028 (1965); F. Nerdel und J. Buddrus, ebenda **77**, 1034 (1965); Dtsch. Bundes-Pat. 1 198 355 (Erf.: F. Nerdel, J. Buddrus); D. A. S. 1 227 458 (Erf.: F. Nerdel, J. Buddrus, D. Klamann, P. Weyerstahl, K. Ulm).

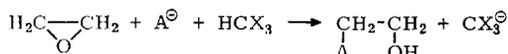
2) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York und London 1964.

3) B. J. Herold und P. P. Gaspar, *Fortschr. chem. Forsch.* **5**, 89 (1965).

4) G. C. Robinson, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 1749.

5) J. N. Brönsted, M. Kilpatrick und M. Kilpatrick, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 428 (1929).

Allgemeine Formulierungen über den nucleophilen Angriff auf Epoxide stammen von *Parker* und *Isaacs*⁶⁾. Wie der Primärschritt unserer Reaktion abläuft, vermögen wir noch nicht genau zu sagen. Sicherlich wirkt das Äthylenoxid als Protonen-Acceptor, d. h. als Brönsted-Base. Dabei ist die Mitwirkung des Anions entscheidend.

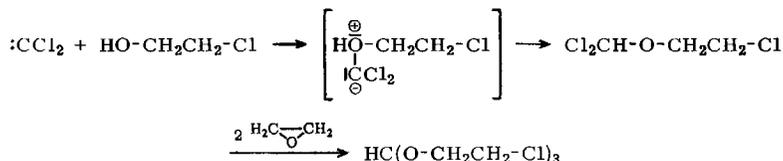


Da das Anion nur in kleiner Konzentration vorliegt, kann auch die Base stets nur in kleiner Konzentration vorliegen. Das bedeutet, daß höhere Temperaturen benötigt werden, um brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen, bedeutet aber auch, daß das Reaktionsgemisch stets quasi-neutral ist.

Über das weitere Schicksal des CX_3^\ominus -Ions läßt sich nach dem heutigen Stand der Carben-Chemie nichts Eindeutiges aussagen. Der Zerfall in ein solvatisiertes Dihalogen-carben und ein X^\ominus -Ion ist wahrscheinlich, ebenso sind aber Formulierungen über ein Ionenpaar denkbar.

Eine metallorganische Zwischenstufe, die bei allen bisher bekannten Carbenoid-Reaktionen diskutabel ist, ist in unserem Falle allerdings ausgeschlossen.

Bei Abwesenheit eines Olefins konnten in untergeordnetem Maße Folgeprodukte einer Ausweichreaktion gefunden werden. So bildeten sich aus Chloroform, Äthylenoxid und Tetraäthylammoniumbromid 15% Äthylenchlorhydrin und 25% hochsiedendes Produkt, das im wesentlichen aus Orthoameisensäure-tris-[β -chlor-äthyl-ester] bestand. Dessen Entstehung läßt sich so erklären, daß gebildetes Dichlorcarben mit Äthylenchlorhydrin zum Dichlormethyl-[β -chlor-äthyl]-äther reagiert⁷⁾, der unter diesen Bedingungen rasch zwei weitere Moleküle Äthylenoxid addiert⁸⁾.



1.1-Dichlor-cyclopropane

Zur Darstellung von 1.1-Dichlor-cyclopropanen werden die Reaktionskomponenten im Bombenrohr oder im Autoklaven einige Stunden auf 130–170° erhitzt. Ein Überschuß an Äthylenoxid ergibt optimale Ausbeuten. Als Katalysatoren können quartäre Salze wie Tetraäthylammoniumhalogenide oder Phosphonium-Salze verwendet werden. Am besten eignet sich im allgemeinen Tetraäthylammoniumbromid. Zur Aufarbeitung kann das Reaktionsgemisch direkt destilliert werden, wobei die äquivalente Menge Äthylenchlorhydrin, meist als Vorlauf, erhalten wird. Bei der Darstellung von Dihalogen-cyclopropanen, die in der Nähe von Äthylenchlorhydrin siedend, ist es notwendig, dieses durch Ausschütteln mit Wasser zu entfernen, wobei zur Verschiebung des Verteilungsgleichgewichts noch niedrig siedender Petroläther zugefügt werden kann. Diese Verfahrensvariante ist allgemein vorteilhaft, weil so nach

⁶⁾ R. E. Parker und N. E. Isaacs, Chem. Reviews **59**, 737 (1959).

⁷⁾ J. Hine, A. D. Ketley und K. Tanabe, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1398 (1960).

⁸⁾ L. Blanchard, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1263 (1926).

einmaliger Destillation sehr reine Produkte erhalten werden. Nicht umgesetzte Ausgangsprodukte werden fast vollständig in der leichtsiedenden Fraktion wiedergewonnen, da bei richtiger Wahl der Reaktionstemperatur kaum Nebenprodukte entstehen.

Die Ausbeuten hängen stark von Temperatur, Zeit, Molverhältnis und Katalysator-Konzentration ab, wie wir in einer größeren Versuchsreihe am Beispiel des Cyclohexens (siehe Tab. 4, S. 1866) gefunden haben. Der Temperaturbereich, der optimale Ausbeuten liefert, ist relativ breit. Temperaturerniedrigung, bei empfindlichen Olefinen oft vorteilhaft, läßt sich in großem Maße durch Verlängerung der Reaktionszeit ausgleichen. Eine Temperatur von 100° sollte allerdings nicht unterschritten werden, obwohl selbst bei etwa 30° noch Spuren Dichlor-norcaran gebildet werden.

Einen entscheidenden Einfluß hat die Katalysator-Konzentration. Bei sonst optimalen Reaktionsbedingungen entstehen ohne Tetraäthylammoniumbromid <0.01% Dichlor-norcaran. Die Ausbeuten steigen mit der Tetraäthylammoniumbromid-Konzentration zu einem Optimum an, um bei weiterer Erhöhung wieder rasch abzufallen. Man sieht in diesem Falle schon an der schwarzen Farbe des Reaktionsgemisches, daß Zersetzungsreaktionen eingetreten sind. Entsprechend verbleibt auch viel undestillierbarer Rückstand. Eine Erklärung wäre, daß bei der ohnehin exothermen Reaktion hier ständig eine relativ hohe Basenkonzentration vorlag, die zu Nebenreaktionen führte.

Die Ausbeuten hängen in bekannter Weise⁹⁾ von der Elektronendichte an der olefinischen Doppelbindung ab. Bei trisubstituierten Äthylenen ist das primär gebildete Dichlor-cyclopropan bei etwas erhöhter Temperatur nicht stabil, und es werden Folgeprodukte erhalten. Über diesen Reaktionsweg wird in Kürze gesondert berichtet.

Wir haben in einem Vergleichsversuch für unser Dichlorcarben die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angenähert ermittelt. Es ergibt sich, daß bei 150° für das Reaktionspaar Cyclohexen/Isobutylene bei einem großen Olefinüberschuß 3.7mal mehr 2.2-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclopropan als 7.7-Dichlor-norcaran erhalten wird.

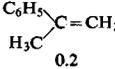
Setzt man $\log k$ für Cyclohexen gleich 0.00, so wird für Isobutylene $\log k$ 0.57 erhalten. Dieser Wert differiert zwar von dem in der Literatur⁹⁾ angegebenen von 0.92, doch ist zu bedenken, daß unser Dichlorcarben auf andere Art und bei viel höherer Temperatur erzeugt wird. Temperatur und Entstehungsweise spielen aber gerade bei Carben-Reaktionen eine entscheidende Rolle.

Im Gegensatz zur Auffassung von Fields¹⁰⁾ ist die thermische Energie aber offenbar nicht der alleinbestimmende Faktor für die Reaktionsweise des Dichlorcarbena. Der Autor erhielt bei der Reaktion mit Cumol sehr verschiedene Ausbeuten an ω,ω -Dichlor-tert.-butylbenzol je nach der Darstellungsart des Dichlorcarbena. So wurde nach der Natriumtrichloracetat-Methode bei 95° 33% und nach der Kalium-tert.-butylat-Methode bei 0° 0.5–5% Ausbeute erhalten. Wir erhielten bei 170° auch nur 5% Ausbeute. Das ist ein Hinweis, daß sich das mit Hilfe von Äthylenoxid erzeugte Dichlorcarben so verhält wie das nach der Kalium-tert.-butylat-Methode, allgemeiner wohl wie ein „durch Basen erzeugtes Dichlorcarben“.

⁹⁾ W. von E. Doering und W. A. Henderson jr., J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 (1958).

¹⁰⁾ E. K. Fields, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1744 (1962).

Tab. 1. Dargestellte 1.1-Dichlor-cyclopropane

Nr.	Ausgangsolefin (Mol)	Chloroform/ Äthylenoxid (Mol)	Tetra- äthyl- ammonium- bromid (g)	Reakt. -Zeit (Stdn.) -Temp.	Cyclopropan	Reinheit nach GC (%)	Ausb. (%)
1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ~0.5	0.5/0.5	1.0	5 150°	Dichlor- cyclopropan	>98	8
2	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1.0	1.2/1.2	1.0	5 150°	2.2-Dichlor-1-methyl- cyclopropan	99.5	26
3	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.2	0.25/0.6	0.5	5 160°	2.2-Dichlor-1-äthyl- cyclopropan	99.9	27
4	<i>cis</i> - $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3^{\text{a)}$ 0.2	0.25/0.6	0.5	5 140°	<i>cis</i> -3.3-Dichlor-1.2-di- methyl-cyclopropan	>99 ^{b)}	50
5	<i>trans</i> - $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3^{\text{a)}$ 0.2	0.25/0.6	0.5	5 160°	<i>trans</i> -3.3-Dichlor-1.2- dimethyl-cyclopropan	99.8 ^{c)}	84
6	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 0.2	0.25/0.6	1.0	5 150°	2.2-Dichlor-1.1-di- methyl-cyclopropan	99.5	72
7	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.2	0.25/0.6	0.3 ^{d)}	5 150°	2.2-Dichlor-1-propyl- cyclopropan	>98	32
8	<i>cis</i> - $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3^{\text{a)}$ 0.2	0.25/0.6	0.3 ^{d)}	5 150°	<i>cis</i> -3.3-Dichlor-1- methyl-2-äthyl- cyclopropan	98 ^{e)}	60
9	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3^{\text{f)}$ 0.2	0.25/0.6	0.3 ^{d)}	5 150°	<i>cis,trans</i> -3.3-Dichlor- 1-methyl-2-äthyl- cyclopropan	98 ^{e)}	55
10	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.3	0.3/0.6	0.5	5 150°	2.2-Dichlor-1-butyl- cyclopropan	99	36
11	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 0.2	0.2/0.4	0.5	5 150°	2.2-Dichlor-1.1-di- äthyl-cyclopropan	99	51
12	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.25	0.25/0.75	0.5 ^{d)}	8 170°	2.2-Dichlor-1-octyl- cyclopropan	96	45
13	 0.11	0.15/0.24	0.5	5 150°	1.1-Dichlor- spiro[2.5]octan	98	63
14	Cyclohexen 0.2	0.25/0.6	0.5	5 170°	7.7-Dichlor-norcaran	99.5	78
15	Cycloocten 0.2	0.25/0.5	1.0	5 150°	9.9-Dichlor- bicyclo[6.1.0]nonan	98	73
16	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.3	0.34/0.5	1.0 ^{h)}	7.5 160°	2.2-Dichlor-1-phenyl- cyclopropan	99	54
17	 0.2	0.22/0.6	1.0	5 160°	2.2-Dichlor-1-methyl- 1-phenyl-cyclopropan	98.5	83
18	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 0.03	0.06/0.05	0.2	6.5 170°	2.2-Dichlor-1.1-di- phenyl-cyclopropan	—	71
19	$\text{ClCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 0.4	0.45/0.8	0.5	5 150°	2.2-Dichlor-1-methyl- 1-chlormethyl- cyclopropan	99	30
20	Aldrin 0.1	0.12/0.3	0.5	5 170°	1.5.5.9.10.11.12.12- Octachlor-pentacyclo- [7.2.1.1 ³ .7 ⁰² .8.0 ⁴ .6 ¹]- tridecen-(10)	—	4

^{a)} Reinheit (GC) >99%.

^{b)} Retentionszeit 3.43 Min. (100°, 2-m-Siliconöl-Säule, 1.5 atü H₂).

^{c)} Retentionszeit 3.00 Min. (Bedingungen wie ^{b)}).

^{d)} Unter Zusatz von 0.1 g Hydrochinon.

^{e)} Zusammensetzung nach GC: 93.3% *cis*-Verbindung, Retentionszeit 2.40 Min., 4.4% *trans*-Verbindung, Retentionszeit 2.08 Min. (100°, 2-m-Siliconöl-Säule, 1.5 atü H₂).

^{f)} Gemisch aus 32% *cis*- und 68% *trans*-Isomeren.

^{g)} Gemisch aus 33% *cis*- und 65% *trans*-Verbindung.

^{h)} Unter Zusatz von 0.2 g 4-*tert*-Butyl-brenzcatechin.

Die Stereospezifität der Addition von Dihalogencarben an *cis*- bzw. *trans*-Olefine^{11,12)} ließ sich glatt bestätigen. Bei den Reaktionen unseres Dichlorcarbens mit *cis*-Buten-(2), *trans*-Buten-(2), *cis*-Penten-(2) und einem *cis,trans*-Penten-(2)-Gemisch wurden die entsprechenden Isomeren erhalten. Die Struktur der gaschromatographisch reinen Produkte wurde durch Vergleich der IR-Spektren^{11,13)} bewiesen.

Eine Übersicht über alle mit Hilfe von Äthylenoxid aus Monoolefinen hergestellten 1.1-Dichlor-cyclopropane gibt Tab. 1. Ein Teil der dargestellten Verbindungen ist in der Literatur nicht beschrieben. Ihre Identifizierung erfolgte im wesentlichen durch die IR-Spektren (Tab. 1).

Während 1.1-Diphenyl-äthylen glatt in guter Ausbeute das Dichlor-cyclopropan ergab, ist es uns in mehrfachen Versuchen nicht gelungen, *trans*-Stilben umzusetzen. Die Darstellung des 3.3-Dichlor-1.2-diphenyl-cyclopropan konnte bisher auch nur mit Hilfe von Phenyl-(trichlormethyl)-quecksilber¹⁴⁾ erreicht werden.

Am Beispiel des Cyclooctens wurde geprüft, ob man Chloroform durch Dichlorbrommethan ersetzen kann. Es zeigte sich, daß praktisch ausschließlich Eliminierung von Bromwasserstoff erfolgte und ebenso wie aus Chloroform 9.9-Dichlor-bicyclo-[6.1.0]nonan in vergleichbarer Ausbeute entstand.

Polymere Diene enthalten je Monomereinheit eine isolierte Doppelbindung. Wir haben versucht, derartige Doppelbindungen mit Dichlorcarben umzusetzen¹⁵⁾, um dadurch Polymere zu erhalten, die im Molekül eine gewisse Anzahl Dichlorcyclopropan-Gruppen enthalten und veränderte Eigenschaften aufweisen.

Es wurde ein Butadien-Styrol (8 : 1)-Copolymerisat verwendet. Aus den Analysenwerten läßt sich unschwer ausrechnen, in welchem Maße die Doppelbindungen des Polymerisats in Dichlorcyclopropan-Gruppen umgewandelt werden konnten. Bei einem Chlorwert von etwa 25% ergab sich, daß nur etwa ein Drittel der Doppelbindungen durch Dichlorcarben angegriffen wurde. Daneben enthielten die Produkte etwa 2–3% Sauerstoff.

1-Fluor-1-chlor-cyclopropane

Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Difluor- und Fluor-chlor-cyclopropanen aus Olefinen^{16–20)} ähneln im Prinzip denjenigen für die Herstellung der Dichlor-cyclopropane. Es wurden jedoch bisher relativ wenige Verbindungen, zumeist in schlechten Ausbeuten, dargestellt. Nach dem geschilderten Verfahren lassen sich nun Fluor-chlor- und Difluor-cyclopropane fast ebenso glatt darstellen wie Dichlor-cyclopropane.

11) P. S. Skell und R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4496 (1956); P. S. Skell und A. Y. Garner, ebenda **78**, 3409 (1956).

12) W. von E. Doering und P. M. La Flamme, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5447 (1956).

13) H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962).

14) D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. D. Simmons jr., A. J. H. Treiber und S. R. Dowd, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4259 (1965).

15) C. Pinazzi und G. Levesque, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **260**, 3393 (1965).

16) J. M. Birchall, G. W. Cross und R. N. Haszeldine, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 81.

17) Syntex S. A. (Erf. L. H. Knox), Amer. Pat. 3080385, C. A. **59**, 14086 (1963).

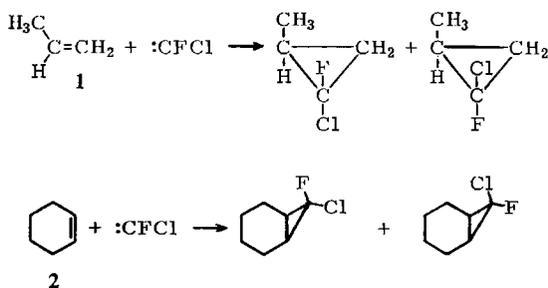
18) Syntex S. A. (Erf. L. H. Knox), Amer. Pat. 3080387, C. A. **60**, 626 (1964).

19) R. A. Mitsch, J. Amer. chem. Soc. **87**, 758 (1965).

20) B. Farah und S. Horensky, J. org. Chemistry **28**, 2494 (1963).

Für die experimentelle Durchführung gilt im wesentlichen das gleiche wie beim Dichlorcarben. Die Reaktionstemperaturen liegen oft etwas niedriger, Reaktionszeit und Molverhältnisse etwa gleich. Die Aufarbeitung wird genau so durchgeführt wie bei den Dichlorcarben-Reaktionen, wobei zu beachten ist, daß die Fluor-chlor-cyclopropane etwa 40° tiefer siedeln als die Dichlor-cyclopropane. Vor der Destillation sollte in jedem Fall mit Wasser geschüttelt werden, da die Fluor-chlor-cyclopropane empfindlicher sind als die entsprechenden Dichlor-Derivate und hochreine Produkte wesentlich haltbarer sind.

Unsymmetrisch substituierte Äthylene und cyclische Olefine liefern geometrische Isomere. Wir haben die beiden Isomeren beim Propylen (1), Cyclohexen (2), Cycloocten und Styrol gaschromatographisch nachweisen können. Allerdings fand die Aufspaltung meist erst an einer Kapillarsäule statt. Eine präparative Trennung oder Zuordnung der Isomeren war nicht möglich.



Bei der Umsetzung mit tri- und tetrasubstituierten Äthylenen traten wieder Folgereaktionen auf. Eine Übersicht über die dargestellten 1-Fluor-1-chlor-cyclopropane gibt Tab. 2.

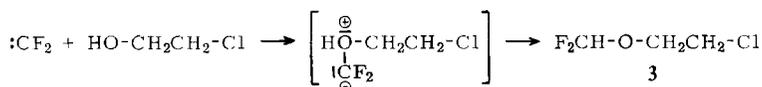
Tab. 2. Dargestellte 1-Fluor-1-chlor-cyclopropane

Ausgangsolefin	Reakt.- Zeit (Stdn.) -Temp.	1-Fluor-1-chlor-cyclopropan	Reinheit nach GC (%)	Ausb. (%)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	5 150°	2-Fluor-2-chlor-1-methyl- cyclopropan	> 99.9	15
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	5 150°	2-Fluor-2-chlor-1.1-dimethyl- cyclopropan	99.3	39
Cyclohexen	5 150° +12 110°	7-Fluor-7-chlor-norcaran	99.3	45
Cycloocten	6 140°	9-Fluor-9-chlor- bicyclo[6.1.0]nonan	99	57
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	7 130°	2-Fluor-2-chlor-1-phenyl- cyclopropan	> 99	45
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$	7 165°	2-Fluor-2-chlor-1.1-diphenyl- cyclopropan	—	20

1.1-Difluor-cyclopropane

Die Darstellung von 1.1-Difluor-cyclopropanen aus Difluorchlormethan gelang nach der Äthylenoxid-Methode ebenfalls, wobei jedoch nur die Addition an Isobutylen und Cyclohexen durchgeführt wurde. Allerdings liegen die Ausbeuten niedriger, weil ein größerer Anteil hochsiedender Produkte entsteht, der nicht untersucht wurde. Andererseits versagen die klassischen Methoden der Carben-Chemie bei der Darstellung der 1.1-Difluor-cyclopropane oft völlig.

Ein ständig auftretendes Nebenprodukt ist der Difluormethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-äther (3), der durch Addition von Difluorcarben an Äthylenchlorhydrin entsteht.



Dieser α -Fluoräther wirkt bei der Aufarbeitung sehr störend, da er sich bei der Destillation oft spontan zersetzt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop V der Fa. Bock, Frankfurt/M., bestimmt. — Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Spektrometer mit NaCl-Prisma als Film oder in KBr aufgenommen, NMR-Spektren in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit einem Varian A-60. — Die Gaschromatogramme wurden mit einem Fraktometer 116 E der Fa. Perkin-Elmer an einer 2-m-Siliconöl- oder einer 50-m-Apiezonöl-Säule durchgeführt. Gaschromatographische Trennungen im präparativen Maßstab führten wir mit dem „Megachrom“ der Fa. Beckman Instruments aus. — Die Elementaranalysen wurden von A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, bestimmt.

1.1-Dichlor-cyclopropane

Allgemeine Vorschrift: Olefin, Chloroform, Äthylenoxid und Tetraäthylammoniumbromid wurden im Bombenrohr erhitzt. (Nähere Angaben in Tab. 1.) Das meist gelbe Reaktionsprodukt wurde mit je 50 ccm Wasser und Pentan versetzt, abgetrennt, die Pentanphase zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Danach wurde das Pentan über eine kurze Füllkörper-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand, meist i. Vak., destilliert. Analytische Daten s. Tab. 3.

Besondere Vorschriften

1.1-Dichlor-cyclopropan: In einem 0.25-l- V_4A -Schüttelautoklaven wurden 59.7 g (0.5 Mol) Chloroform, 22.0 g (0.5 Mol) Äthylenoxid und 1.0 g Tetraäthylammoniumbromid vorgelegt und 60 atü Äthylen aufgepreßt. Das Gemisch wurde unter Schütteln 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Dabei stieg der Druck maximal auf 120 atü, der Enddruck betrug 110 atü. Nach Abkühlen und Entspannen wurde destilliert. Von 58–73° gingen 30.7 g eines Gemisches über, das nach Gaschromatogramm (GC) etwa 14% 1.1-Dichlor-cyclopropan neben 80% Chloroform enthielt. Ausb. nach GC 8%.

Zur Analyse wurde die Fraktion durch präparative GC bei 60° aufgetrennt.

NMR: δ 8.51 τ .

2.2-Dichlor-1-methyl-cyclopropan: In einem 0.5-l- V_4A -Schüttelautoklaven wurden 42.0 g (1.0 Mol) Propylen, 143 g (1.2 Mol) Chloroform, 52.8 g (1.2 Mol) Äthylenoxid und 1.0 g Tetraäthylammoniumbromid 5 Stdn. unter Schütteln auf 150° erhitzt. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde bis zu einer Kopftemp. von 65°/40 Torr destilliert, das Destillat mit Wasser gewaschen, getrocknet und über eine 30-cm-Füllkörperkolonne destilliert.

Tab. 3. Analytische Daten der dargestellten 1.1-Dichlor-cyclopropane aus Tab. I

Nr.	Sdp./Torr	n_D^{20}	IR-Banden (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H Cl
1	a)	—	1060 m, 1032 vs 1010 sh, 952 sh 945 vs	C ₃ H ₄ Cl ₂ (111.0)	Ber. 32.47 3.63 63.90 Gef. 32.48 3.98 63.57
2	101.5° b)	1.4451 b)	1088 vs, 1043 vs 1037 sh, 982 vs	C ₄ H ₆ Cl ₂ (125.0)	Ber. 38.43 4.84 56.73 Gef. 38.53 4.81 57.07
3	75°/150 (Lit. 21): 122°/700)	1.4455 (Lit. 21): 1.4465)	1050 s, 1040 s 1003 m	—	—
4	78—79°/150	1.4551 (Lit. 13): 1.4554)	1085 m, 1042 vw 998 w, 975 m (Lit. 13): 1045, 998, 977)	C ₅ H ₈ Cl ₂ (139.0)	Ber. 43.19 5.80 51.01 Gef. 44.32 6.38 49.12
5	73—75°/150	1.4481 (Lit. 13): 1.4419)	1083 s, 1008 m 958 vs (Lit. 13): 1086, 1008, 960)	C ₅ H ₈ Cl ₂ (139.0)	Ber. 43.19 5.80 51.01 Gef. 43.05 5.88 50.94
6	117—118° (Lit. 22): 119°)	1.4498 (Lit. 22): 1.4503)	1068 s, 1040 s 1006 s, 969 s	—	—
7	87°/100 (Lit. 9): 68.2—68.5°/46)	1.4482 (Lit. 9): 1.4488)	1040 s, 1006 s	—	—
8	86.5°/100 (Lit. 9): 64.4—68°/49)	1.4532 (Lit. 9): 1.4549)	1094 w, 1050 vw 1005 m, 984 s	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ (153.1)	Ber. 47.08 6.59 46.33 Gef. 47.18 6.51 46.43
9	83.5°/100	1.4498	—	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ (153.1)	Ber. 47.08 6.59 46.33 Gef. 47.21 6.70 46.15
10	167—175° (Lit. 9): 168—170°)	—	—	—	—
11	51.5—52.5°/13	1.4608	1075 s, 1035 vs 975 s, 950 m	C ₇ H ₁₂ Cl ₂ (167.1)	Ber. 50.32 7.24 42.44 Gef. 50.79 7.17 41.02
12	91—92°/2	1.4592	1080 s, 1040 vs 1004 vs, 955 m	C ₁₁ H ₂₀ Cl ₂ (223.2)	Ber. 59.20 9.03 31.77 Gef. 59.13 8.94 31.78
13	79—80°/13	1.4908	1065 vw, 1020 s 970 m	C ₈ H ₁₂ Cl ₂ (179.1)	Ber. 53.65 6.75 39.60 Gef. 54.16 6.88 38.70
14	71.5—72.5°/8.5 (Lit. 22): 71.0°/9)	1.5027 (Lit. 22): 1.5041)	1038 m, 1028 s 973 m	—	—
15	110°/12 (Lit. 23): 114—116°/12)	1.5057	1068 vs, 1039 s 1029 sh, 1021 m 977 w	—	—
16	105°/15 b)	1.5508	1053 vs, 1030 s 1003 w, 986 w 964 sh, 952 s	C ₉ H ₈ Cl ₂ (187.1)	Ber. 57.78 4.31 37.91 Gef. 57.67 4.27 37.73
17	103°/6 (Lit. 14): 68—69°/1.3)	1.5397 (Lit. 14): 1.5400) c)	1076 s, 1047 m 1032 s, 1025 s 936 m	—	—
18	112—113° d) (Lit. 24): 112—113°)	—	1064 s, 1028 m 1004 s, 996 m 985 w, 978 w	—	—
19	60—62°/12.5	1.4852	1080 s, 1060 s 1040 vs, 960 s	C ₅ H ₇ Cl ₃ (173.5)	Ber. 34.62 4.07 61.31 Gef. 34.87 4.30 61.50
20	177° e)	—	—	C ₁₃ H ₈ Cl ₈ (447.8)	Ber. 34.86 1.80 63.34 Gef. 35.48 1.81 62.68

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

a) Im präparativen Gaschromatographen isoliert.

b) In l. c. 4) sind keine Konstanten angegeben.

c) n_D^{25} .

d) Schmp. (aus Äthanol).

e) Schmp. (aus Aceton).

7.7-Dichlor-norcaran

a) Unter Rückfluß bei Normaldruck: 20.5 g (0.25 Mol) Cyclohexen, 71.5 g (0.6 Mol) Chloroform, 26.4 g (0.6 Mol) Äthylenoxid und 10 g Tetraäthylammoniumbromid wurden 4 Stdn. unter Magnetrührung bei 60° Badtemp. erhitzt. Der Rückflußkühler wurde mit

21) A. F. Plate und O. A. Scherbakowa, *Neftekhimiya* (russ.) **3**, 35 (1963), C. A. **59**, 2670 (1963).

22) W. M. Wagner, H. Kloosterziel und S. van der Ven, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **80**, 740 (1961).

23) B. S. Farah und F. E. Gilbert, *J. chem. Engineering Data* **7**, 568 (1962).

24) E. Bergman, *J. org. Chemistry* **28**, 2210 (1963).

Methanol von -60° gespeist. Durch das siedende Äthylenoxid stellte sich eine Kolbeninnentemp. von $30-35^{\circ}$ ein. Danach wurde das Gemisch zweimal mit je 200 ccm Wasser ausgeschüttelt und getrocknet. Die leichtsiedenden Komponenten wurden über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne bis zu einer Kopftemp. von $38^{\circ}/200$ Torr abgezogen. Es verblieben 9.8 g Rückstand, die nach GC 0.08 % 7.7-Dichlor-norcaran enthielten, entspr. einer Ausb. von 0.008 g (0.02%).

b) *Variationen der einzelnen Parameter*: Durchführung, Aufarbeitung und Analyse aller nachfolgenden Versuche waren gleichartig. Die Reaktionsmischung aus bestimmten Molmengen Cyclohexen, Chloroform, Äthylenoxid und Tetraäthylammoniumbromid wurde im Bombenrohr innerhalb 1.5 Stdn. auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, die mit $\pm 2^{\circ}$ eingehalten wurde. Die Bedingungen sind in der Tab. 4 angegeben. Das Reaktionsgemisch wurde direkt destilliert, wobei die von $30-90^{\circ}/13$ Torr siedenden Anteile aufgefangen wurden. Die Ausb. wurde gaschromatographisch (150° , 1.5 atü H_2) bestimmt. Zur Auswertung wurden Eichmischungen von 7.7-Dichlor-norcaran und Äthylenchlorhydrin hergestellt, die ein Umrechnen der Flächenprozentage der Peaks auf Gewichtsprozentage und damit auf Ausb. ermöglichten.

Tab. 4. Variationen der Bedingungen bei der Reaktion von Dichlorcarben mit Cyclohexen

Cyclohexen	Mol Chloroform	Äthylenoxid	Tetraäthylammoniumbromid [g]	Reaktionszeit [Stdn.]	Reaktions-Temp.	% Ausb.
0.25	0.25	0.25	1	20	130°	40
0.25	0.25	0.25	1	5	150°	46
0.25	0.25	0.25	1	5	170°	51
0.25	0.25	0.25	1	5	200°	42
0.2	0.25	0.6	0.5	5	150°	64
0.2	0.25	0.6	0.5	5	160°	76
0.2	0.25	0.6	0.5	5	170°	78
0.2	0.25	0.5	0.01	5	160°	7
0.2	0.25	0.5	0.02	5	160°	19
0.2	0.25	0.5	0.05	5	160°	38
0.2	0.25	0.5	0.1	5	160°	51
0.2	0.25	0.5	0.2	5	160°	65
0.2	0.25	0.5	0.5	5	160°	69
0.2	0.25	0.5	1	5	160°	65
0.2	0.25	0.5	2	5	160°	36
0.2	0.25	0.5	3	5	160°	35
0.2	0.25	0.5	3	5	100°	18
0.2	0.25	0.5	5	5	100°	21
0.2	0.25	0.5	5	50	80°	14
0.2	0.25	0.5	10	50	80°	18

7.7-Dichlor-norcaran + 2.2-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclopropan: 16.4 g (0.2 Mol) Cyclohexen, 11.2 g (0.2 Mol) Isobutylen, 6.0 g (0.05 Mol) Chloroform, 8.8 g (0.2 Mol) Äthylenoxid und 0.3 g Tetraäthylammoniumbromid wurden 5 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Dann wurde mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Pentan verdünnt, abgetrennt und die Pentanphase noch dreimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die leichtsiedende Fraktion über eine 30-cm-Füllkörperkolonne bis zu einer Badtemp. von 80° abdestilliert und der Rückstand (17.2 g) gaschromatographisch (150° , 1.5 atü H_2) untersucht. Dabei wurden nach Umrechnung an Hand von Eichmischungen 4.5 Gew.-% 7.7-Dichlor-norcaran und

14 Gew.-% 2,2-Dichlor-1,1-dimethyl-cyclopropan erhalten. Das bedeutet Ausbb. von 0.77 g (9.4%) und 2.41 g (34.7%). Die Ausbb. verhalten sich also wie 1:3.7 bzw. die $\log k$ -Werte wie 0.00:0.57.

9,9-Dichlor-bicyclo[6.1.0]nonan (aus Dichlorbrommethan): 33.1 g (0.3 Mol) Cycloocten, 65.5 g (0.4 Mol) Dichlorbrommethan, 17.6 g (0.4 Mol) Äthylenoxid und 1.0 g Tetraäthylammoniumbromid wurden 6 Stdn. im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Vom bräunlichen Reaktionsprodukt wurden die leichtsiedenden Anteile einschließlich der Hauptmenge des nicht umgesetzten Dichlorbrommethans bis zu einer Kopftemp. von 95° abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und destilliert. Von 108 bis 113°/12 Torr wurden 22.4 g (58%) 9,9-Dichlor-bicyclo[6.1.0]nonan erhalten.

2,2-Dichlor-1,1-diphenyl-cyclopropan: 5.4 g (0.03 Mol) 1,1-Diphenyl-äthylen, 7.2 g (0.06 Mol) Chloroform, 2.2 g (0.05 Mol) Äthylenoxid und 0.2 g Tetraäthylammoniumbromid wurden 6.5 Stdn. in einem kleinen Bombenrohr auf 170° erhitzt. Man versetzte das Reaktionsprodukt mit 50 ccm Äthanol und ließ es auskristallisieren: 5.6 g (71%).

1.5.5.9.10.11.12.12-Octachlor-pentacyclo[7.2.1.1³.7⁰².8⁰⁴.6]tridecen-(10): 36.5 g (0.1 Mol) Aldrin, 14.4 g (0.12 Mol) Chloroform, 13.2 g (0.3 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g Tetraäthylammoniumbromid wurden 5 Stdn. im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 100 ccm Chloroform verdünnt und dreimal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde das Chloroform abgezogen, der Rückstand abgesaugt, wobei 26.8 g Aldrin zurückgewonnen wurden, das Filtrat (14.6 g) an einer 1-m-Silicagelsäule chromatographiert und mit Petroläther (50–70°) + 10% Chloroform in 25-ccm-Anteilen eluiert. Alle eingedampften Eluate wurden im Dünnschichtchromatogramm (DC) (Silicagel, 4 μ l einer 2-proz. Lösung, Petroläther (60–80°) + 10% Chloroform) untersucht. Bis Eluat 12 wurde fast ausschließlich Aldrin erhalten, die Eluate 9–17 enthielten neben einem Aldrin-Anteil mehrere Substanzen, vor allem aber einen rasch stärker werdenden Anteil einer Substanz, die in Eluat 21–25 fast rein vorlag. Die Eluate 18–25 (2.2 g) wurden vereinigt und einmal aus Aceton umkristallisiert. 1.9 g (4%) farblose, harte Kristalle.

Addition von Dichlorcarben an Butadien-Styrol-Copolymerisat: Eingesetzt wurde ein hochviskoses Copolymerisat aus 8 Mol Butadien und 1 Mol Styrol (Mittleres Mol.-Gew. 2800). Auf ein Molekülbruchstück von C₄₀H₅₆ (Mol.-Gew. 536) entfallen 8 Doppelbindungen bzw. auf ein Molekülbruchstück mit dem Mol.-Gew. 67 eine Doppelbindung. Dieses Mol.-Gew. 67 wurde „Moleinheit“ genannt.

Die in der Tab. 5 angegebenen Mengen Polymerisat, Chloroform und Äthylenoxid wurden mit 2.0 g Tetraäthylammoniumbromid 5 Stdn. im 1-l-V4A-Magnethub-Rührautoklaven auf 150° erhitzt. Die Drücke erreichten Werte von etwa 15 atü. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurden die Reaktionsprodukte jeweils mit etwa dem gleichen Vol. Chloroform

Tab. 5. Addition von Dichlorcarben an Butadien-Styrol-Copolymerisat

Polymerisat [Moleinh.]	Chloro- form [Mol]	Äthylen- oxid [Mol]	Chlor [%]	Sauer- stoff [%]	Mol.- Gewicht
4.2	1.55	2.8	14.64	2.32	3020
4.0	1.85	3.35	18.76	1.68	3310
4.0	2.15	4.0	20.73	1.77	2930
3.5	2.3	4.2	24.13	2.63	2540
3.0	2.4	3.6	21.67	3.03	3180
3.0	3.0	3.6	25.72	3.67	2540

verdünnt und dreimal mit je 250 ccm Wasser von etwa 40° gewaschen. Danach wurde ohne zu trocknen das Chloroform, das das anhaftende Wasser mitschleppt, abgezogen. Es hinterblieb ein hochviskoser Rückstand.

ω,ω-Dichlor-tert.-butylbenzol: 24.0 g (0.2 Mol) *Cumol*, 29.8 g (0.25 Mol) *Chloroform*, 11.0 g (0.25 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g *Tetraäthylammoniumbromid* wurden 5 Stdn. im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Von 74–76°/3.5 Torr gingen 2.0 g (4.9%) über, n_D^{20} 1.5408 (Lit.⁵⁾: Sdp.₃ 68–70°, n_D^{20} 1.5400.

NMR: δ 8.48 (6), δ 4.08 (1), δ 2.69 τ (5).

1-Fluor-1-chlor-cyclopropane

2-Fluor-2-chlor-1-methyl-cyclopropan: In einem 0.5-l-V₄A-Schüttelautoklaven wurden etwa 50 g (1.2 Mol) *Propylen* (mit N₂ eingepreßt), 103 g (1.0 Mol) *Fluordichlormethan*, 44.0 g (1.0 Mol) *Äthylenoxid* und 1.5 g *Tetraäthylammoniumbromid* 5 Stdn. unter Schütteln auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde an einer 50-cm-Füllkörperkolonne destilliert; 16.1 g (15%). Sdp. 61.5°, n_D^{20} 1.3868. GC: 6.15 und 6.2 Min. (etwa 1:1) (40°, 50-m-Squalan-Säule, 0.4 atü He).

C₄H₆ClF (108.5) Ber. C 44.26 H 5.57 Cl 32.66 F 17.50

Gef. C 44.46 H 5.63 Cl 32.54 F 17.81

IR: 1072 m, 1027 s, 1011 s, 992/cm m.

2-Fluor-2-chlor-1,1-dimethyl-cyclopropan: 11.2 g (0.2 Mol) *Isobutylen*, 25.7 g (0.25 Mol) *Fluordichlormethan*, 26.4 g (0.6 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g *Tetraäthylammoniumbromid* wurden im Bombenrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Destillation an einer kleinen Füllkörperkolonne lieferte 9.5 g (39%) in einer Reinheit von 97%. Durch präparative Gaschromatographie bei 60° wurde ein Produkt von 99.3-proz. Reinheit erhalten. Sdp. 80–80.5°, n_D^{20} 1.3970 (Lit.²⁵): Sdp. 78–79°, $n_D^{25.6}$ 1.3948).

C₅H₈ClF (122.6) Ber. C 48.99 H 6.58 Cl 28.93 F 15.50

Gef. C 49.15 H 6.61 Cl 28.86 F 15.47

IR: 1023 m, 1017 sh, 984/cm m.

7-Fluor-7-chlor-norcaran: Aus 16.4 g (0.2 Mol) *Cyclohexen*, 25.7 g (0.25 Mol) *Fluordichlormethan*, 11.0 g (0.25 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g *Tetraäthylammoniumbromid* wie oben. Nach 5 stdg. Erhitzen auf 150° wurde noch 12 Stdn. auf 110° gehalten (zu langes Erhitzen auf 150° führt zu teilweiser Zers.). Vom Reaktionsprodukt wurde bis zu einer Badtemp. von 80° bei 600 Torr das Leicht siedende abgezogen. Der Rückstand wurde mit 50 ccm Pentan versetzt und dreimal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abziehen des Pentans wurde an einer 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert; 13.2 g (45%). Sdp.₄₀ 74–75°, n_D^{20} 1.4603 (Lit.²⁰): Sdp.₃₈ 72–73°. GC: 6.0 und 6.3 Min. (etwa 1:2) (115°, 50-m-Apiezonöl-Säule, 1 atü He).

C₇H₁₀ClF (148.6) Ber. C 56.57 H 6.78 Cl 23.86 F 12.79

Gef. C 56.63 H 6.78 Cl 23.76 F 12.78

IR: 1043 m, 1020 w, 1002 m, 978/cm m.

Ebenso wurden erhalten:

9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan: Aus 33.0 g (0.3 Mol) *Cycloocten*; 30.2 g (57%). Sdp.₁₅ 65°, n_D^{20} 1.4712. GC: 13.6 und 14.1 Min. (etwa 3:2) (150°, 50-m-Apiezonöl-Säule, 1.2 atü He).

C₉H₁₄ClF (176.7) Ber. C 61.19 H 7.99 Cl 20.07 F 10.76

Gef. C 61.00 H 7.82 Cl 20.06 F 10.63

IR: 1072 s, 1047 s, 1021 m, 1000 sh, 988 s, 975 sh, 970/cm s.

²⁵) J. P. Oliver, U. V. Rao und M. T. Emerson, *Tetrahedron Letters* [London] 1964, 3419.

2-Fluor-2-chlor-1-phenyl-cyclopropan: Aus 31.2 g (0.3 Mol) *Styrol* unter Zusatz von 0.2 g 4-*tert*-Butyl-brenzcatechin; 23.0 g (45%). Sdp.₉ 67–68°, n_D^{20} 1.5158. GC: 27.4 und 28.6 Min. (etwa 1 : 1) (100°, 2-m-Siliconöl-Säule, 1.5 atü Wasserstoff).

C_9H_8ClF (170.6) Ber. C 63.36 H 4.73 Cl 20.78 F 11.14

Gef. C 63.29 H 4.82 Cl 20.78 F 11.14

IR: 1042 s, 1030 s, 1006 m, 989 vs, 965/cm s.

2-Fluor-2-chlor-1.1-diphenyl-cyclopropan: Aus 18.0 g (0.1 Mol) *1.1-Diphenyl-äthylen*, 14.4 g (0.14 Mol) *Fluordichlormethan*, 30.8 g (0.7 Mol) *Äthylenoxid* und 1.0 g *Tetraäthylammoniumbromid*. Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ccm Benzol versetzt, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und getrocknet. Nach Abziehen des Benzols kristallisierte der Rückstand zum Teil. Nach mehrstdg. Stehenlassen im Kühlschrank wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; 4.9 g (20%), Schmp. 74°.

$C_{15}H_{12}ClF$ (246.7) Ber. C 73.02 H 4.90 Cl 14.37 F 7.70

Gef. C 72.54 H 5.10 Cl 14.13 F 7.61

IR: 1055 s, 10315 s, 1015 sh, 1008 s, 999 m, 994 sh, 980 w, 966/cm w.

1.1-Difluor-cyclopropane

2.2-Difluor-1.1-dimethyl-cyclopropan: 56.0 g (1.0 Mol) *Isobutylen*, etwa 70 g (0.8 Mol) *Difluorchlormethan*, 44.0 g (1.0 Mol) *Äthylenoxid* und 1.0 g *Tetraäthylammoniumbromid* wurden im 0.5-I-V₄A-Schüttelautoklaven erst 2.5 Stdn. bei 170° und dann 2.5 Stdn. bei 200° geschüttelt. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde über eine 50-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Beim Sdp. 41° wurden 10.9 g (13%) in einer Reinheit >99% (GC) erhalten; n_D^{20} 1.3398 (Lit.²⁶): Sdp. 41.5–42.1°, n_D^{20} 1.3455 für ein unreines Produkt).

$C_5H_8F_2$ (106.1) Ber. C 56.59 H 7.60 F 35.81 Gef. C 56.45 H 7.71 F 35.77

IR: 1030 sh, 1016 vs, 970/cm s.

7.7-Difluor-norcaran: 41.1 g (0.5 Mol) *Cyclohexen*, etwa 45 g (0.5 Mol) *Difluorchlormethan*, 22.0 g (0.5 Mol) *Äthylenoxid* und 1.0 g *Tetraäthylammoniumbromid* wurden im 0.5-I-V₄A-Schüttelautoklaven erst 4 Stdn. bei 170° und dann 4 Stdn. bei 220° geschüttelt. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde das schwarze Reaktionsprodukt bis zu einer Kopftemp. von 60°/40 Torr destilliert, das Destillat mit 50 ccm Pentan versetzt, mit Wasser, Natriumcarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, nach Trocknen das Pentan an einer 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand ohne Kolonne destilliert. Bei 122.5–123.5° gingen 19.1 g (29%) in einer Reinheit >99.6% über; n_D^{20} 1.4140. (Lit.²³): Sdp. 121–123°, n_D^{20} 1.4130.)

$C_7H_{10}F_2$ (132.2) Ber. C 63.62 H 7.63 F 28.75 Gef. C 63.44 H 8.10 F 28.32

IR: 1035 s, 1003 vs, 982/cm m.

Reaktion von Chloroform und Äthylenoxid: 29.8 g (0.25 Mol) *Chloroform*, 22.0 g (0.5 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g *Tetraäthylammoniumbromid* wurden 5 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Bei der Destillation des gelbbraunen Reaktionsproduktes gingen bis 65°/10 Torr neben Ausgangsmaterial 3.0 g (15%) *Äthylenchlorhydrin* (nach GC) über. Der Rückstand (12.0 g) wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Äthers verblieben 9.5 g. Destillation lieferte 5.2 g einer Fraktion vom Sdp._{0.04} 82–110°, die nach GC zu 60% *Orthoameisensäure-tris-[\beta-chlor-äthylester]*, entsprechend einer Ausb. von 7.5%, enthielt. Retentionszeit und IR-Spektrum waren mit einer nach l. c.²⁷) dargestellten Probe identisch.

²⁶) P. Tarrant, A. M. Lovelace und M. L. Lilyquist, J. Amer. chem. Soc. 77, 2783 (1955).

²⁷) J. Hebký, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 13, 443 (1948).

[548/66]