

Dieter Klamann*) und Carl Finger

Zur Reaktionsweise von 1.1-Dihalogen-cyclopropanen

Aus dem Esso-Forschungslaboratorium Hamburg-Harburg

(Eingegangen am 23. August 1967)

■

Geminale Fluor-chlor-cyclopropane vom Typ des 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonans werden mit Natrium in Ammoniak selektiv zu Monofluorcyclopropanen reduziert. Die Reduktion mit Natrium/Methanol/Wasser-Gemischen führt zu 9-Fluor-bicyclo[6.1.0]nonan und Bicyclo[6.1.0]nonan. — 1-Fluor-1-chlor-cyclopropane reagieren in konz. Schwefelsäure unter Halogenwasserstoff-Abspaltung. Aus 7-Fluor-7-chlor-norcaran entsteht Cyclohexan-carbonsäure in 90proz. Ausbeute. 1.1-Dichlor-cyclopropane sind stabiler.

■

Die Enthalogenerierung der 1.1-Dihalogen-cyclopropane durch katalytisch angeregten Wasserstoff führt meist zur Entfernung beider Halogenatome. Die Reaktion verläuft so langsam, daß Äthylendoppelbindungen selektiv neben 1.1-Dihalogen-cyclopropan-Gruppen hydriert werden können¹⁾. Lithiumaluminiumhydrid substituiert Chlor oder Brom im allgemeinen ebenfalls langsam²⁾. Schneller und mit viel besseren Ausbeuten gelingt die Reduktion mit Lithium in Tetrahydrofuran³⁾, Natrium in feuchtem Alkohol⁴⁾ oder mit Natrium in flüssigem Ammoniak⁵⁾. Diese Methoden sind geeignet, 1.1-Dihalogen-cyclopropan-Gruppierungen selektiv neben C=C-Doppelbindungen zu Alkenyl-cyclopropanen zu reduzieren.

Die stufenweise Reduktion zu Monohalogen-cyclopropanen gelang in einigen Fällen mit Zinkstaub in warmem Eisessig. 9.9-Dibrom-bicyclo[6.1.0]nonen-(4) konnte auf diese Weise in ein *endo/exo*-Gemisch von 9-Brom-bicyclo[6.1.0]nonen-(4) übergeführt werden⁶⁾. Trialkylzinnhydride reduzieren 1.1-Dibrom-cyclopropane (bei höheren Temperaturen auch 1.1-Dichlor-cyclopropane) in 70–80proz. Ausbeute radikalisch zu den Monohalogen-cyclopropanen⁷⁾. Das Verfahren ist umständlich, da unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet werden muß und ein Überschuß an Organozinnverbindung zur völligen Enthalogenerierung führen kann. Zugleich anwesende Aldehyd-, Keton-, Olefin- und Acetylen-Gruppierungen werden von Organozinnhydriden angegriffen.

*) Derzeitige Anschrift: Esso Research and Engineering Company, Linden/New Jersey, USA.

1) K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **81**, 992 (1959).

2) E. Funakubo, I. Moritani, S. Murahashi und T. Tuji, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 539.

3) L. F. Fieser und D. H. Sachs, J. org. Chemistry **29**, 1113 (1964).

4) W. v. E. Doering und K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6164 (1954).

5) O. M. Nefedov, N. N. Novitskajer und A. O. Petrow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **152**, 629 (1963).

6) C. L. Osborn und T. C. Shields, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3158 (1965).

7) D. Seyferth, H. Yamazaki und D. Alleston, J. org. Chemistry **28**, 703 (1963).

Die stufenweise Reduktion geminaler Dihalogen-cyclopropane ist begünstigt, wenn die Halogenatome nicht identisch sind. 7-Brom-7-chlor-norcaran wird mittels Tri-*n*-butyl-zinnhydrid bei 0° innerhalb einer Stunde mit 97% Ausbeute in *endo/exo*-7-Chlor-norcaran übergeführt, während 7,7-Dibrom-norcaran bei 40° nur 82% 7-Brom-norcaran liefert⁷⁾. Bei 7,7-Dichlor-norcaran ist dreistündiges Erhitzen auf 140° notwendig, um 83% 7-Chlor-norcaran zu erhalten. Mit dem gleichen Reduktionsmittel gelang kürzlich die Darstellung von 1-Fluor-2,2-dimethyl-cyclopropan aus 1-Fluor-1-chlor-2,2-dimethyl-cyclopropan⁸⁾ und von 7-Fluor-norcaran⁹⁾ aus 7-Fluor-7-chlor-norcaran. Die Autoren beschreiben das 7-Fluor-norcaran als *endo/exo*-Gemisch, das sie aber nicht getrennt haben^{*)}.

Reduktion mit Natrium in Ammoniak

Sowohl 7-Fluor-7-chlor-norcaran als auch 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan (beides *endo/exo*-Gemische, etwa 1 : 1) wurden durch Zutropfen zur äquivalenten Menge Natrium in Form einer 3proz. Lösung in Ammoniak selektiv zu *endo/exo*-7-Fluor-norcaran (**1**) bzw. *endo/exo*-9-Fluor-bicyclo[6.1.0]nonan (**3**) reduziert. Die hydrierende Dechlorierung war praktisch quantitativ; beim Abdampfen des großen Überschusses Ammoniak waren Verluste unvermeidlich. Die Ausbeuten von 68% **1** und 75% **3** entsprachen der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Verbindungen.

In beiden Fällen wurden die Epimeren etwa im Verhältnis 1 : 1 gebildet. Sie ließen sich durch präparative Gaschromatographie trennen; ihre strukturelle Zuordnung zur *endo*- (z. B. **1a**) oder zur *exo*-Reihe (z. B. **1b**) stützt sich auf die Größe der Kopplungskonstanten $J_{H_B H_C}$ der *cis*- bzw. *trans*-ständigen Wasserstoffatome am Cyclopropanring.



Teils auf Grund theoretischer Überlegungen¹⁰⁾, teils durch Messung^{7,11)} von sterisch einheitlichen, *cis*- bzw. *trans*-1,2-disubstituierten Cyclopropanen vom Typ **2** wird den *cis*-Verbindungen der größere Wert für die H-H-Kopplungskonstante zugeschrieben. Da verschiedenartige Substituenten wohl Einfluß auf die chemische Verschiebung, jedoch nur relativ geringen Einfluß auf die Größe der Kopplungskonstanten J_{cis} und J_{trans} haben¹²⁾, konnte die strukturelle Zuordnung der vorliegenden Monofluor-cyclopropane nach dem gleichen Prinzip erfolgen.

*) Nach Abschluß unserer Arbeiten und Fertigstellung des Manuskriptes haben kürzlich auch M. Schlosser und G. Heinz, *Angew. Chem.* **79**, 617 (1967), über die reduzierende Entchlorierung einiger Chlorfluorocyclopropane berichtet.

8) J. P. Oliver, U. V. Rao und M. T. Emerson, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3419.

9) T. Ando, H. Yamanaka, S. Terabe, A. Horike und W. Funasaka, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 1123.

10) M. Karplus, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959); *J. physic. Chem.* **64**, 1793 (1960).

11) G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4985 (1962); K. L. Williamson et al., ebenda **86**, 762 (1964).

12) J. D. Graham und M. T. Rogers, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2249 (1962).

Reduktion mit „nascierendem“ Wasserstoff

Während 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan durch Zinkstaub in 60° heißem Eisessig nicht verändert wurde, ließ es sich in guten Ausbeuten schon bei etwa 0° mit „nascierendem“ Wasserstoff aus Natrium und Methanol/Wasser-Gemischen reduzieren¹⁴⁾.

Der Reaktionsverlauf hing offensichtlich sowohl vom Verteilungsgrad des Natriums als auch vom Wassergehalt des Methanols ab. Es wurde um so mehr Bicyclo[6.1.0]nonan gebildet, je feiner verteilt das Natriummetall und je größer der Wassergehalt des Methanols war.

Arbeitete man beispielsweise unter Zutropfen einer 6proz. Lösung von Wasser in Methanol zu *in Stückchen geschnittenem* Natrium unter der ätherischen Lösung des 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonans, so bildeten sich **3** und Bicyclo[6.1.0]nonan etwa im Verhältnis 15 : 1; wurde *Natriumpulver* verwendet, verschob sich das Verhältnis auf etwa 5 : 2. Legte man Natriumpulver vor und ließ Wasser ohne Methanol zutropfen, so kehrte sich das Verhältnis auf 1 : 15 bei allerdings stark erniedrigter Gesamtausbeute um. Bei allen Reduktionen wurden *endo*- und *exo*-Form praktisch zu gleichen Teilen gebildet.

Einwirkung von Schwefelsäure auf 1.1-Dihalogen-cyclopropane

7.7-Dichlor-norcaran war beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure völlig stabil; auch unsymmetrisch substituierte Cyclopropane vom Typ des 1.1-Dichlor-2-phenyl-cyclopropane verhielten sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure oder beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch eine Lösung in Bortrifluorid-diätherat völlig inert.

Trug man bei Raumtemperatur unter Rühren 7.7-Dichlor-norcaran in überschüssige konzentrierte Schwefelsäure ein, so bildete sich ohne Temperaturanstieg eine tiefdunkelrote Emulsion, aus der Chlorwasserstoff entwich. Die Aufarbeitung ergab neben 21% Ausgangsmaterial und Zersetzungsprodukten 25% Cyclohexan-carbonsäure.

Unter gleichen Bedingungen entwickelte 7-Fluor-7-chlor-norcaran deutlich exotherm Chlor- und Fluorwasserstoff. Aus der rotbraunen Lösung wurde Cyclohexan-carbonsäure mit 90proz. Ausbeute isoliert. Die HCl-Entwicklung ließ sich beschleunigen, wenn der Schwefelsäure Metallsalze wie z. B. Eisensulfat oder Quecksilbersulfat zugesetzt wurden.

Das NMR-Spektrum der Lösung wies neben dem Singulett der Säureprotonen bei -1.34τ zwei breite Banden zwischen 6.4 und 7.4τ bzw. 7.6 und 9.0τ auf, die einem Protonenverhältnis von 2 : 8 entsprachen. Im NMR-Spektrum einer gleichstarken Lösung von authent. Cyclohexan-carbonsäure in konzentrierter Schwefelsäure erschien zwar ebenfalls ein Singulett bei -1.52τ sowie zwei breite Signale im Alkyl-Wasserstoffbereich zwischen 6.8 und 7.5τ bzw. im Alkyl-Wasserstoffbereich zwischen 7.6 und 9.0τ , letztere jedoch im erwarteten Verhältnis von 1 : 11. Somit scheint die Ringöffnung erst im Verlaufe der Aufarbeitung eingetreten zu sein.

¹⁴⁾ Der Mechanismus der reduktiven Spaltung von Kohlenstoff-Halogenbindungen durch Metall in Anwesenheit von Protonendonatoren ist nicht bekannt; lediglich aus Gründen der Vereinfachung wird deshalb im folgenden von nascierendem Wasserstoff gesprochen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach F. Linstroem bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Leitz-Infrarotspektrographen als Film oder KBr-Preßling. UV-Spektren wurden mit dem Leitz Unicam-Spektrographen SP 800, NMR-Spektren mit dem Varian A 60 aufgenommen (TMS als innerer Standard). Für die Gaschromatogramme diente ein Fraktometer 116 E der Firma Perkin-Elmer (Siliconölsäule), für die Kapillargaschromatogramme eine 50-m-Apiezonölsäule. Präparative gaschromatographische Trennungen wurden mit dem Beckman „Megachrom“ vorgenommen. Die Elementaranalysen wurden von A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, bestimmt.

Reduktionen mit Natrium in flüssigem Ammoniak

7-Fluor-norcaran (1): In einem 1-l-Vierhalskolben, versehen mit graduiertem Tropftrichter, Thermometer, KPG-Rührer und Rückflußkühler, kondensierte man etwa 500 ccm Ammoniak. Der Kolben tauchte in ein Methanol/Trockeneis enthaltendes Dewar-Gefäß, den Rückflußkühler speiste man mit -35° kaltem Methanol. Dazu gab man unter heftigem Rühren in kleinen Portionen innerhalb von 10–15 Min. 14 g (0.61 g-Atom) unter Äther von Krusten befreites Natrium. In die blaue, etwa 3proz. Lösung ließ man nun langsam eine Mischung von 45 g (0.3 Mol) 7-Fluor-7-chlor-norcaran (*endo/exo-Gemisch*, etwa 1:1) und 60 ccm absol. Äther tropfen, so daß die Reaktionstemp. stets unter -60° blieb. Nach beendeter Zugabe war die Mischung dunkelbraun. Man entfernte Kältebad und Rückflußkühler und ließ Ammoniak durch einen 250 ccm Äther enthaltenden, mit Rückflußkühler (-20°) versehenen Waschkolben abdampfen. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel wurden etwa 200 ccm Äther mit abgetrieben. Der Rest Äther enthielt bereits etwas **1** (gaschromatographischer Vergleich mit authent. Probe).

Den braunen Rückstand versetzte man unter Kühlung vorsichtig mit 100 ccm Wasser und schüttelte insgesamt zweimal mit je 100 ccm Äther aus. Die wäßr. Phase enthielt Chloridionen (Nachweis mit Silbernitrat), der Fluornachweis verlief negativ. Man vereinigte alle ätherischen Phasen, trocknete mit Natriumsulfat und trieb den Äther über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne ab. Den Rückstand destillierte man i. Vak.; bei $78-80^\circ/150$ Torr gingen 23 g (68%) **1** über (Reinheit 99%, GC).

$C_7H_{11}F$ (114.0) Ber. C 73.67 H 9.66 F 16.69 Gef. C 73.60 H 9.60 F 16.09

GC (100° , 1.5 atü Wasserstoff): 2 Isomere, 4.50 und 4.85 Min., Sdp.₇₆₀ (Siwoloboff) 126 bis 128° ; n_D^{20} 1.4402 (Lit.⁹); Sdp. 133° , n_D^{20} 1.4400).

Es blieben 2.5 g polymerer Destillationsrückstand, Ausgangsmaterial war nicht mehr nachweisbar. *Isomerentrennung* durch präparative Gaschromatographie bei 60° .

endo-7-Fluor-norcaran (1a): GC (100° , 1.5 atü Wasserstoff): Ret.-Zeit 4.85 Min., n_D^{20} 1.4450. IR (Film): 3003 m, 2915 s, 2843 m, 1451 m, 1408 m, 1220 m, 1100 m, 1012 m, 877 w, 746 w, 727/cm w.

NMR ($CDCl_3$): dt 5.6 (1) (J_{HCF} 68 Hz, J_{HBHC} 6.6 Hz), m 8.3–8.8 τ (10).

exo-7-Fluor-norcaran (1b): GC (100° , 1.5 atü Wasserstoff): Ret.-Zeit 4.50 Min., n_D^{20} 1.4380. IR (Film): 3012 m, 2915 s, 2843 m, 1451 m, 1433 m, 1178 m, 1167 m, 1087 m, 1076 s, 980 m, 935 m, 863 m, 849/cm m.

NMR ($CDCl_3$): dt 5.8 (1) (J_{HCF} 64 Hz, J_{HBHC} 1.5 Hz), m 8.3–8.9 τ (10).

9-Fluor-bicyclo[6.1.0]nonan (3)

a) 35 g (0.2 Mol) *9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan (endo/exo-Gemisch, etwa 1 : 1)* wurden in 30 ccm absol. Äther gelöst, wie unter **1** zu einer Lösung von 10 g (0.43 g-Atom) *Natrium* in 400 ccm flüssigem Ammoniak getropft und aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Äthers gingen bei 75–85°/15 Torr 21 g (75%) eines 1 : 1-Gemisches von **3a** und **3b** in fast 99proz. Reinheit über.

$C_9H_{15}F$ (142.2) Ber. C 76.02 H 10.63 F 13.36 Gef. C 76.17 H 10.52 F 13.01

GC (150°, 1.5 atü Wasserstoff): 2 Isomere, 4.56 und 5.16 Min., Sdp.₇₆₀ (Siwoloboff) 182–185°; n_D^{20} 1.4585.

Es blieben 1.4 g polymerer Destillationsrückstand, Ausgangsmaterial war nicht mehr nachweisbar.

Isomerentrennung durch präparative Gaschromatographie bei 120°.

endo-9-Fluor-bicyclo[6.1.0]nonan (3a): Gef. C 76.02 H 10.64 F 13.33. GC (150°, 1.5 atü Wasserstoff): Ein Peak bei 5.16 Min., Sdp.₇₆₀ (Siwoloboff) 185–187°, n_D^{20} 1.4607.

IR (Film): 3030 m, 2907 s, 2849 m, 1471 s, 1449 s, 1425 s, 1233 s, 1218 s, 1171 s, 1052 s, 963 s, 831 s, 798 m, 757/cm m.

NMR (CCl₄): dt 5.55 (1) (J_{HCF} 66 Hz, J_{HBHC} 6.5 Hz); m 8.4 (12), m 9.35 τ (2).

exo-9-Fluor-bicyclo[6.1.0]nonan (3b): Gef. C 76.27 H 10.47 F 12.99. GC (150°, 1.5 atü Wasserstoff): Ein Peak bei 4.56 Min., Sdp.₇₆₀ (Siwoloboff): 173–175°, n_D^{20} 1.4530.

IR (Film): 2994 m, 2907 s, 2849 m, 1471 s, 1447 s, 1430 m, 1171 s, 1091 s, 1020 s, 998 m, 985 s, 943 m, 936 s, 924 s, 811 m, 742/cm m.

NMR (CCl₄): dt 6.14 (1) (J_{HCF} 63 Hz, J_{HBHC} 1.5 Hz), m 7.8–9.3 τ (breit) (14).

b) Wie unter a) wurden 35 g (0.2 Mol) *9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan* in 30 ccm absol. Äther zu einer Lösung von 18.4 g (0.8 g-Atom) *Natrium* in 400 ccm flüssigem Ammoniak getropft. Die Blaufärbung verschwand einige Zeit nach Beendigung der Zugabe. Man erhielt 16.4 g (52%) einer Fraktion, die zu 90% aus **3a** und **3b** bestand (Retentionszeiten bei 150°, 1.5 atü Wasserstoff: 4.56 und 5.16 Min.). Die restlichen 10% entfielen auf eine Substanz mit Retentionszeit 4.05 Min.

Bicyclo[6.1.0]nonan: 40 g (0.2 Mol) *9,9-Dichlor-bicyclo[6.1.0]nonan*, in 45 ccm absol. Äther gelöst, ließ man innerhalb von 40 Min. zu einer Lösung von 6.2 g (0.27 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm flüssigem Ammoniak tropfen. Übliche Aufarbeitung und Rektifizieren über eine Kolonne ergab 8.3 g reines *Bicyclo[6.1.0]nonan* (98% auf Natrium, 34% auf Dichlor-bicyclo-nonan bezogen). Sdp.₁₈ 58–60°, n_D^{20} 1.4711.

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.01 H 12.98 Gef. C 86.81 H 12.90

GC (150°, 1.5 atü Wasserstoff): 3.80 Min.

IR (Film): 3077 m, 3003 s, 1471 s, 1451 s, 1030 s, 1005 m, 846/cm s.

Die nächste Fraktion, die von 70–90°/4 Torr abgenommen wurde, war einheitlich und enthielt 13 g (33%) nicht reduziertes Ausgangsmaterial.

9-Fluor-bicyclo[6.1.0]nonen-(4) (4): 63 g (0.36 Mol) *9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonen-(4)* in 50 ccm absol. Äther ließ man langsam zu 17 g (0.72 g-Atom) *Natrium* in 600 ccm flüssigem Ammoniak tropfen. Man isolierte 36 g eines zwischen 60 und 64°/8 Torr übergelassenen Destillats, das nach GC 24% einer fluorfreien Verbindung (Substanz **a**, Retentionszeit bei 100°, 1.5 atü Wasserstoff: 10.80 Min.) und 76% (52%) **4** (Retentionszeiten 15.2 und 16.4 Min.) enthielt. Durch präparative Gaschromatographie bei 90° wurden die beiden Substanzen getrennt.

Substanz **a**: sehr zersetzlich.

GC (100°, 1.5 atü Wasserstoff): 10.8 Min.; Gef. C 81.64 H 9.16 F 0.30.

NMR (CDCl₃): m 3.6–3.9 (1) (breit), m 4.0–4.8 (3) (breit), m 7.1–8.8 τ (10) (breit).

4a und **4b**: sehr zersetzlich.

GC (100°, 1.5 atü Wasserstoff): 2 Peaks bei 15.2 und 16.4 Min.

NMR (CDCl₃): m 4.35, m 4.65, dt 5.50 ($J_{\text{H}_\text{C}\text{F}}$ 68 Hz, $J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}}$ 6 Hz), dt 5.95 ($J_{\text{H}_\text{C}\text{F}}$ 64 Hz, $J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C}}$ 2 Hz), m 7.5–9.3 τ (breit).

Reduktionen mit Natrium/ Methanol/ Wasser, mit Natrium/ Wasser und Zinkstaub/ Eisessig

9-Fluor-bicyclo[6.1.0]nonan (**3**)

a) In einem 250-ccm-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Thermometer und Tropftrichter (mit Druckausgleich), wurden 9.0 g (0.05 Mol) 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan in 100 ccm Äther vorgelegt. Man gab 4.6 g (0.2 g-Atom) frisch unter Äther in *mäßig große Stückchen geschnittenes Natriummetall* hinein und ließ unter heftigem Rühren innerhalb von 2 Stdn. eine Mischung von 47 g *Methanol* und 3 g *Wasser* eintropfen. Durch Eiskühlung wurde dafür gesorgt, daß die Innentemp. 6° nicht überstieg. Anschließend wurde noch eine Stde. bei 0° gerührt, bis alles Natrium verbraucht war, mit 150 ccm Wasser versetzt und Äther und Methanol über eine Kolonne langsam abgetrieben. Der Sumpf wurde zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Äthers über eine Kolonne gingen von 90–110°/40 Torr 6.8 g eines Gemisches über, das bei 150° und 1.5 atü Wasserstoff vier Substanzen mit den Retentionszeiten 5.1, 6.2, 7.0 und 11.8 Min. enthielt; die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit authent. Material, die Ausbeutebestimmung durch Integration der Flächen: 5% *Bicyclo[6.1.0]nonan*, 74% **3a** und **3b**, 11% 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan.

b) 9.0 g (0.05 Mol) 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan wurden wie unter a), jedoch *mit frisch gepulvertem Natriummetall* anstelle von Natriumstückchen reduziert. Man erhielt 22% *Bicyclo[6.1.0]nonan*, 49% **3a** und **3b** und 23% 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan.

c) 9.0 g (0.05 Mol) 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan wurden wie unter b), jedoch *unter Zutropfen von Wasser* statt Methanol/Wasser reduziert. Nach Aufarbeitung erhielt man 80% *Ausgangsmaterial*, 7% *Bicyclo[6.1.0]nonan* und <0.5% **3**.

d) In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer wurden 10.6 g (0.06 Mol) 9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonan in 60 g (1 Mol) *Eisessig* auf 60° erwärmt. Man trug in 3 Stdn. unter heftigem Rühren 45 g (0.6 Mol) *Zinkstaub* ein und rührte insgesamt 30 Stdn. bei 60°. Man verdünnte mit Eiswasser, filtrierte vom Zink ab und schüttelte mit 20 ccm Pentan aus. 10.0 g bei 65°/15 Torr siedendes *Ausgangsmaterial* wurden zurückgewonnen (94%). Gaschromatographisch war weder *Bicyclo[6.1.0]nonan* noch **3** nachweisbar.

Cyclohexan-carbonsäure aus 7.7-Dichlor-norcaran: Bei Raumtemp. rührte man 20.5 g (0.12 Mol) 7.7-Dichlor-norcaran in 70 g konz. *Schwefelsäure* ein. Die Emulsion färbte sich rot und entwickelte kontinuierlich Chlorwasserstoff, ein Temperaturanstieg war nicht feststellbar. Nach 72 Stdn. war noch keine Homogenisierung eingetreten. Man goß auf 300 g Eis, wobei sich eine gelbe organische Phase und dunkelgrüne viskose Zersetzungsprodukte bildeten. Man verdünnte mit Wasser auf 1 l und perforierte 12 Stdn. mit Äther. Die ätherische Phase wurde auf 50 ccm konzentriert und mit Natronlauge geschüttelt, bis keine freie Säure mehr nachweisbar war. Aus der äther. Phase ließen sich 4.4 g (21%) 7.7-Dichlor-norcaran zurückgewinnen. Die alkalische Phase wurde angesäuert und dreimal mit je 30 ccm Äther

extrahiert. Man trocknete mit Natriumsulfat, destillierte erst Äther und dann bei 120–125°/16 Torr 3.9 g (25%) im Kühler erstarrende *Cyclohexan-carbonsäure* ab. Schmp. 27–29° (Lit.¹⁵⁾; Schmp. 29–31°).

NMR (CDCl₃): δ –1.9 (1), τ 7.4–8.8 (breit) (11).

Nach l. c.¹⁶⁾ wurden 2.0 g der Säure in das Anilid übergeführt. Man kristallisierte zweimal aus Äthanol/Wasser um. *Cyclohexancarbonsäure-anilid*, Schmp. 146° (Lit.¹⁵⁾; Schmp. 146°).

Cyclohexan-carbonsäure aus 7-Fluor-7-chlor-norcaran: 38 g (0.25 Mol) *7-Fluor-7-chlor-norcaran* ließ man im Verlaufe einer Stde. unter heftigem Rühren in 140 g konz. *Schwefelsäure* tropfen. Die rotbraune Emulsion entwickelte kontinuierlich Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff (Ätzprobe). Im Verlaufe der ersten beiden Stdn. war Temperaturanstieg bis auf 70° festzustellen. Nach 72 Stdn. zersetzte man die klare, rotbraune, homogene Lösung mit 600 g Eis und schüttelte dreimal mit Äther aus. Aus der Ätherphase wurden 29 g (90%) bei 87–93°/2 Torr siedende *Cyclohexan-carbonsäure* vom Schmp. 27–29° gewonnen.

¹⁵⁾ A. Eijkmann, C. 1909, II, 2146.

¹⁶⁾ Stig Veibel, Analytik Organischer Verbindungen, S. 157, Akademie-Verlag Berlin, 1960.