

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

Darstellung von 2-Halogen-dienen über 1.1-Dihalogen-cyclopropane

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

(Eingegangen am 4. September 1967)

Tetraalkylierte Äthylene ergeben mit Dihalogen-carben nach der Äthylenoxid-Methode nicht die gem. Dihalogen-cyclopropane, sondern unter Ringöffnung und Halogenwasserstoff-Abspaltung in 2-Stellung halogenierte 1.3-Diene. Bei der Reaktion trialkylierter Äthylene mit Haloform/Äthylenoxid können sich je nach Reaktionstemperatur Dihalogen-cyclopropane, 2-Halogen-diene oder Gemische bilden. Dialkylierte gem. Dihalogen-cyclopropane sind in Gegenwart von Äthylenoxid auch bei erhöhten Temperaturen stabil, können aber durch Pyrolyse oder mit Hilfe von Chinolin ebenfalls in 2-Halogen-diene umgewandelt werden.

Bei der von uns beschriebenen Methode zur Herstellung geminaler Dihalogen-cyclopropane¹⁾ hängen die Ausbeuten in üblicher Weise²⁾ von dem Elektronenreichtum der Doppelbindung des eingesetzten Olefins ab. Das bedeutet, daß eine steigende Anzahl Alkylgruppen an den Äthylen-Kohlenstoffatomen die Ausbeuten ansteigen läßt. Wir beschrieben jedoch¹⁾ nur die Addition an Äthylen selbst sowie an mono- und disubstituierte Äthylene, weil nur in diesen Fällen die 1.1-Dihalogen-cyclopropane unter unseren Reaktionsbedingungen stabil sind.

Tri- und tetraalkylierte 1.1-Dihalogen-cyclopropane gehen dagegen bei ihrer Darstellung nach der Äthylenoxid-Methode Folgereaktionen ein. Dabei wird unter Öffnung des Dreirings Halogenwasserstoff abgespalten und ein halogeniertes Dien gebildet.

Für den speziellen Fall, daß durch Chlorwasserstoff-Abspaltung ein aromatisches System gebildet wird, ist eine ähnliche Reaktion von Parham durchgeführt worden. Er erhielt aus Inden und Chloroform/Kalium-tert.-butylat bei 0° 1.1-Dichlor-1a.6a-dihydro-cycloprop[*a*]-inden, bei 80° jedoch β -Chlor-naphthalin³⁾. Eine Überführung des Primäradduktes in β -Chlor-naphthalin gelang auch durch Erhitzen mit KOH in Äthanol auf 80°.

Alkoxylierte 1.1-Dihalogen-cyclopropane sind sehr viel weniger stabil. Sie gehen bei ihrer Darstellung nach der Äthylenoxid-Methode grundsätzlich Folgereaktionen ein⁴⁾. Diese Reaktionsfähigkeit ist ebenfalls schon von Parham⁵⁾ erkannt worden.

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

1) P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. 100, 1858 (1967), daselbst weitere Literatur.

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

3) W. E. Parham, H. Reiff und P. Swartzenhuber, J. Amer. chem. Soc. 78, 1437 (1956); W. E. Parham und R. Twelves, J. org. Chemistry 22, 730 (1957).

4) F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski, P. Hentschel, D. Klamann und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

5) E. E. Schweizer und W. E. Parham, J. Amer. chem. Soc. 82, 4085 (1960).

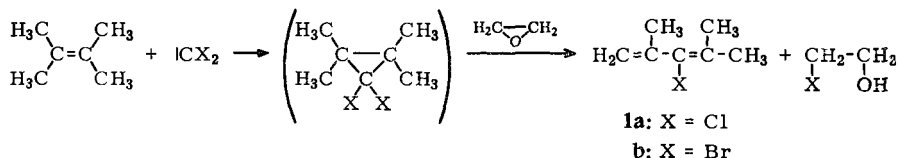
Unsubstituierte 1.1-Dihalogen-cyclopropane sind wesentlich stabiler. So isomerisiert *cis*-2.3-Dimethyl-1.1-dibrom-cyclopropan erst bei 160° merklich zu 3.4-Dibrom-penten-(2)⁶⁾. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 1.1-Dichlor-cyclopropanen ist bisher in einigen Fällen durchgeführt worden. So ergab 7.7-Dichlor-norcaran bei 500° Cycloheptatrien und Toluol⁷⁾; aus 2-Vinyl-1.1-dichlor-cyclopropan entstand ein Gemisch verschiedener Chlorolefine⁸⁾. Eine Bildung von 2-Methyl-3-chlor-butadien, das über 2.2-Dimethyl-1.1-dichlor-cyclopropan entstanden sein könnte, wurde beim Überleiten eines Gemisches von Isobutylen und Chloroform über hocherhitzte Trägermaterialien beobachtet⁹⁾.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen beschrieben japanische Autoren¹⁰⁾ die Bildung von Cycloheptatrien durch Erhitzen von 7.7-Dichlor-norcaran mit Chinolin.

Tetrasubstituierte Olefine und Dihalogencarbene

2.3-Dimethyl-buten-(2) gilt als das nucleophilste einfache Olefin und liefert bei den klassischen Carbenreaktionen die besten Ausbeuten an Dichlor-cyclopropan-Derivat^{2, 11)}.

Bei der Umsetzung mit Chloroform und Äthylenoxid unter Zusatz von Tetraäthylammoniumbromid bei etwa 150° im Bombenrohr wurde dagegen als einziges Reaktionsprodukt neben Äthylenchlorhydrin 3-Chlor-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3) (**1a**) isoliert.



Die Reaktion mit Bromoform und Äthylenoxid ergab in gleicher Weise die Bromverbindung **1b**. Die Cyclopropan-Derivate waren unter diesen Reaktionsbedingungen auch nicht spurenweise nachweisbar.

Die Struktur der Diene **1** beweisen die IR-, UV- und NMR-Spektren sowie die mit Maleinsäureanhydrid bzw. Tetracyanäthylen erhaltenen Diels-Alder-Addukte **2** und **3**.

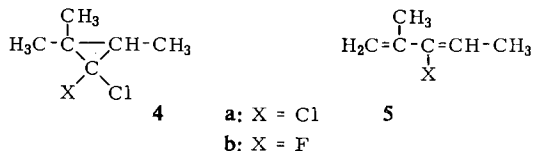


Trisubstituierte Olefine und Dihalogencarbene

2-Methyl-buten-(2) ergab bei der Reaktion mit Chloroform/Äthylenoxid je nach den Reaktionsbedingungen das Cyclopropan-Derivat, das chlorierte Dien (und Folgeprodukte davon) oder ein Gemisch beider Verbindungen.

- ⁶⁾ D. C. Duffey, J. P. Minyard und R. H. Lane, J. org. Chemistry **31**, 3865 (1966).
⁷⁾ H. E. Winberg, J. org. Chemistry **24**, 264 (1959).
⁸⁾ N. Neureiter, J. org. Chemistry **24**, 2044 (1959).
⁹⁾ J. Engelsma, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 187 (1965).
¹⁰⁾ T. Ando, H. Yamanaka, S. Terabe, A. Horike und W. Fumasaka, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1123.
¹¹⁾ P. S. Skell und A. Y. Garner, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5430 (1956).

So wurde bei 120° selbst nach 7 Stdn. neben viel Ausgangsmaterial ausschließlich 3.3-Dichlor-1.1.2-trimethyl-cyclopropan (**4a**) isoliert.

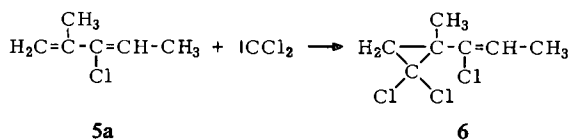


Bei zweistündigem Erhitzen auf 160° wurden 40% **4a** und 12% **5a** erhalten. Die Struktur von **5a** ist durch IR- und UV-Spektren sowie durch das NMR-Spektrum des Maleinsäureanhydrid(MA)-Adduktes gesichert. Ein Singulett bei 8.47 τ (3) und ein Dublett bei 8.91 τ (3) ($J = 7$ Hz) sind nur mit dem MA-Addukt von **5a** vereinbar, nicht hingegen mit dem theoretisch denkbaren Addukt des zu **5a** isomeren 4-Methyl-3-chlor-pentadien-(1.3).

Obwohl ein *cis/trans*-Gemisch vorliegen könnte, verhielt sich **5a** auch an einer 50-m-Kapillarsäule einheitlich. Die rasch und mit sehr guten Ausbeuten verlaufende Diels-Alder-Reaktion mit MA spricht für das Vorliegen des *trans*-Isomeren; beim Piperlyen wurde nämlich nachgewiesen¹²⁾, daß aus einem *cis/trans*-Gemisch das *trans*-Isomere selektiv mit MA reagiert.

Nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 14 Stdn. war sämtliches **4a** in **5a** umgewandelt worden. Allerdings war es nur zu 15% in monomerer Form faßbar, da es unter den Reaktionsbedingungen zu einem großen Teil polymerisierte. Das Polymerisat, ein farbloses Pulver mit Erweichungspunkt von etwa 100°, hatte ein mittleres Molekulargewicht von etwa 4500 und lag vermutlich in 1.4-Verknüpfung vor, da weder im IR-Spektrum olefinische C—H-Schwingungen noch im NMR-Spektrum olefinische Protonen zu erkennen waren.

Ein weiterer Anteil **5a** hatte wiederum Dichlorcarben addiert und zu 13% das Addukt **6** gebildet.



6 war gaschromatographisch einheitlich und zeigt im NMR-Spektrum ein olefinisches Proton als Quartett bei 4.27 τ ($J = 6.5$ Hz), die allylständige Methylgruppe als Dublett bei 8.25 τ mit der gleichen Kopplungskonstanten, die ringständige Methylgruppe als Singulett bei 8.44 τ und die Ringprotonen als AB-Spektrum ($\nu_A = 8.50$, $\nu_B = 8.18$ τ , $J = 6.5$ Hz). Demnach ist von den beiden Doppelbindungen von **5a** ausschließlich die chlorunsubstituierte angegriffen worden. *D'Yakanow*¹³⁾ hat dagegen berichtet, daß Dichlorcarben an Chloropren hauptsächlich in 1.2-Stellung addiert wird.

Bei der Umsetzung von 2-Methyl-buten-(2) mit Fluorchlorcarben interessierte die Frage, ob bei der Ringöffnung ausschließlich Chlorwasserstoff oder daneben noch

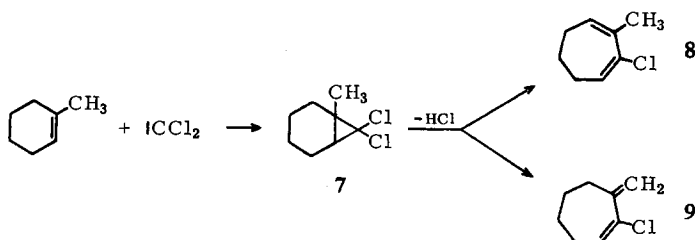
¹²⁾ K. W. Egger und S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3311 (1965).

¹³⁾ J. A. D'Yakanow, T. A. Kornilowa und T. V. Nizowkina, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 664 (1962), C. A. **57**, 14949 (1962).

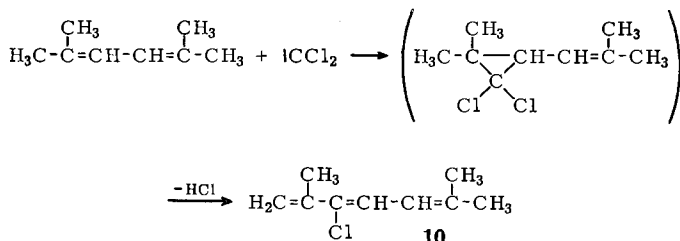
Fluorwasserstoff abgespalten würde. Der Reaktionsverlauf war ähnlich dem mit Dichlorcarben. Bei 120° wurde neben viel unumgesetztem Olefin nur **4b** erhalten. Bei 150–160° setzte die Chlorwasserstoff-Abspaltung ein, und neben **4b** wurde **5b** gebildet. Es ließ sich gaschromatographisch einwandfrei nachweisen, daß das Reaktionsgemisch kein **5a** enthielt, d. h. es wird nur Chlorwasserstoff abgespalten.

4b war gaschromatographisch einheitlich, obwohl 2 Isomere zu erwarten waren. Bei **5b** dagegen traten zwei Peaks (etwa 1:2) auf, wahrscheinlich *cis/trans*-Isomeren zugehörend.

1-Methyl-cyclohexen lieferte analog bei 120° lediglich das Norcaranderivat **7**. Bei 150–170° trat wieder Chlorwasserstoff-Abspaltung ein, diesmal unter Ringerweiterung. Neben unverändertem **7** wurde präparativ gaschromatographisch ein Gemisch aus *x*-Chlor-*x*-methyl-cycloheptadien-(1.3) (vermutlich **8**) und 2-Chlor-1-methylen-cyclohepten-(2) (**9**) isoliert, das nach Integration der NMR-Signale etwa 60% **8** und 40% **9** enthielt.



Schließlich interessierte noch das Verhalten von 2,5-Dimethyl-hexadien-(2.4), eines konjugierten Dienes mit zwei dreifach alkylierten Doppelbindungen. Es gelang uns hier auch unter schonenden Bedingungen nicht, das Dichlorcyclopropan-Derivat zu isolieren. Das Dibrom-Analoge ist auf klassischem Wege synthetisiert und als instabil beschrieben worden^{11,14}. Bereits bei 120° konnte nur **10** als Reaktionsprodukt gefaßt werden.



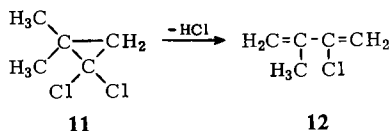
Umwandlung von 2,2-Dihalogen-1,1-dialkyl-cyclopropanen in halogenierte Diene

Die Überführung von Monoolefinen in 2-Halogen-diene durch Reaktion mit Haloformen und Äthylenoxid in einer Stufe ließ sich nicht auf lediglich disubstituierte Olefine übertragen. So entstand mit Isobutylen auch bei 200° ausschließlich 2,2-Dichlor-1,1-dimethyl-cyclopropan (**11**)¹⁵.

¹⁴ L. Skattebol, J. org. Chemistry **29**, 2851 (1956).

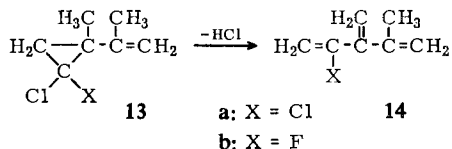
¹⁵ Dargestellt nach Vorschrift l. c. 1).

Durch Pyrolyse konnte dagegen aus **11** glatt Chlorwasserstoff unter Bildung von **12** abgespalten werden.



Bis 310° ist **11** völlig stabil. Darüber setzt die Spaltung ein, die nach unseren Versuchen bei 420—450° und einer Verweilzeit von etwa 2 Sekunden die besten Ausbeuten an **12** liefert.

Die Reaktion **11** → **12** gelang auch durch Eintropfenlassen in siedendes Chinolin. Diese Reaktionsweise gestattete ferner die Darstellung der sehr empfindlichen Triene **14a** und **b** aus 2,2-Dichlor-1-methyl-1-isopropenyl-cyclopropan¹⁶⁾ (**13a**) bzw. dem Fluor-chlor-Derivat **13b**.



Die Struktur des präparativ gaschromatographisch rein erhaltenen **14a** und **b** ergab sich aus dem IR- und NMR-Spektrum, das besonders im Falle von **14a** die Signale von 3 Methylene-Gruppen (4,6, 4,8, 4,9 τ) und einer allylständigen Methylgruppe (t 8,12 τ) erkennen läßt. **14a** ist noch empfindlicher als **14b** und bei Raumtemperatur nach wenigen Stunden zersetzt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach F. Linstroem bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Infrarotspektrographen als Film oder in KBr, UV-Spektren mit dem Leitz-Unicam Spektrographen SP 800 in Cyclohexan, NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (TMS als innerer Standard) aufgenommen. Die gaschromatographischen Trennungen wurden analytisch mit einem Perkin-Elmer-Fraktometer 116 E an einer Siliconsäule, präparativ mit dem Beckman „Megachrom“ durchgeführt. Die Elementaranalysen wurden von der Fa. A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, ausgeführt.

Reaktionen mit Tetra- und Trialkyl-äthylenen

3-Chlor-2,4-dimethyl-pentadien-(1,3) (**1a**): 25,2 g (0,3 Mol) 2,3-Dimethyl-buten-(2), 39,0 g (0,33 Mol) Chloroform, 40,0 g (0,91 Mol) Äthylenoxid, 1,0 g Tetraäthylammoniumbromid (TÄAB) und 0,2 g 4-tert.-Butyl-brenzcatechin wurden 2 Stdn. im Bombenrohr auf 155° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit je 50 cm Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid destilliert. Von 131—132° gingen 24,0 g (61%) **1a** über; n_D^{20} 1,4632

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}$ (130,6) Ber. C 64,20 H 8,42 Cl 27,20 Gef. C 63,34 H 8,50 Cl 27,28

IR: 1640/cm.

UV: λ_{max} 205, 234 nm ($\epsilon = 6380, 2380$).

NMR (CCl_4): m 4,9—5,15 τ (2), s 8,10 (6), t 8,20 (3) ($J = 1,5$ Hz).

¹⁶⁾ P. Weyerstahl, D. Klamann, M. Fligge, F. Nerdel und J. Buddrus, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

4-Chlor-3.3.5-trimethyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (**2**): 1.3 g (0.01 Mol) **1a** und 1.0 g (0.01 Mol) Maleinsäureanhydrid (MA) wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die nach 3 Tagen kristalline Masse wurde in wenig heißem Benzol gelöst, mit der fünffachen Menge heißem Petroläther versetzt und sofort filtriert. Beim Erkalten fiel **2** in langen Nadeln vom Schmp. 69° aus.

$C_{11}H_{13}ClO_3$ (228.6) Ber. C 57.71 H 5.69 Cl 15.55 Gef. C 57.87 H 5.71 Cl 15.48

IR: 1850, 1780, 1650/cm.

NMR (CCl₄): m 7.05–7.45 τ (4), s 8.12 (3), s 8.58 (3), s 8.90 (3).

3-Brom-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3) (**1b**): 9.5 g (0.11 Mol) 2.3-Dimethyl-buten-(2), 30.8 g (0.13 Mol) Bromoform, 20.0 g (0.45 Mol) Äthylenoxid, 1.0 g TÄAB und 0.2 g 4-tert.-Butylbrenzcatechin wurden im Bombenrohr 2 Stdn. auf 155° erhitzt. Die bei der anschließenden Destillation von 65–90°/50 Torr übergehende Fraktion wurde dreimal mit je 20 ccm Wasser ausgeschüttelt und ergab 14.2 g (70%) fast reines **1b**. Eine völlige Abtrennung restlichen Bromoforms erfolgte präparativ gaschromatographisch bei 90°; Sdp. 157° (Zers.); n_D^{20} 1.4906.

$C_7H_{11}Br$ (175.1) Ber. C 48.02 H 6.33 Br 45.64 Gef. C 47.84 H 6.10 Br 45.90

IR: 1645, 1623/cm.

UV: λ_{max} 214, 253 nm ($\epsilon = 10600, 1000$).

NMR (CCl₄): m 5.00–5.05 τ (2), s 8.10 (6), t 8.18 (3) ($J = 1.5$ Hz).

2-Brom-1.1.3-trimethyl-5.5.6.6-tetracyan-cyclohexen-(2) (**3**): 1.1 g (6.3 mMol) **1b** wurden mit 0.8 g (6.3 mMol) Tetracyanäthylen in wenig CCl₄ einige Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zweimal aus Petroläther (60–80°) umkristallisiert; Schmp. 114°.

$C_{13}H_{11}BrN_4$ (303.1) Ber. C 51.51 H 3.66 Br 26.36 N 18.48

Gef. C 51.40 H 3.70 Br 26.28 N 18.44

IR: 1645, 940/cm.

UV: λ_{max} 219.5 nm.

NMR (CDCl₃): s 6.80 τ (2), s 7.95 (3), s 8.22 (6).

3.3-Dichlor-1.1.2-trimethyl-cyclopropan (**4a**): 28.0 g (0.4 Mol) 2-Methyl-buten-(2), 60.2 g (0.5 Mol) Chloroform, 22.2 g (0.5 Mol) Äthylenoxid und 1.0 g TÄAB wurden 7 Stdn. im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Anschließende Destillation lieferte neben 20 g (70% der eingesetzten Menge) 2-Methyl-buten-(2) von 60–90°/70 Torr eine Fraktion, die nach fünfmaligem Ausschütteln mit je 20 ccm Wasser 15.8 g (25%) **4a** vom Sdp.₁₅ 40–42° ergab; n_D^{20} 1.4573.

$C_6H_{10}Cl_2$ (153.1) Ber. C 47.08 H 6.58 Cl 46.33 Gef. C 47.03 H 6.55 Cl 46.32

4a zersetzte sich beim Destillieren unter Normaldruck (Sdp. ca. 135–140°) unter Chlorwasserstoff-Entwicklung. Das Destillat enthielt **5a**.

3-Chlor-2-methyl-pentadien-(1.3) (**5a**)

a) Im Bombenrohr: 21.0 g (0.3 Mol) 2-Methyl-buten-(2), 48.0 g (0.4 Mol) Chloroform, 40.0 g (0.9 Mol) Äthylenoxid, 0.5 g TÄAB und 0.5 g Hydrochinon wurden 2 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Nach Abziehen des Leichtesiedenden bis 65° wurde eine Fraktion aufgefangen, die von 25–65°/35 Torr destillierte. Nach dem Ausschütteln mit Wasser wurde fraktioniert. Beim Sdp.₇₄ 54–55° wurden 8.5 g (12%) **5a** erhalten; n_D^{20} 1.4830. Daneben 43 g (40%) **4a**.

C_6H_9Cl (116.6) Ber. C 61.80 H 7.78 Cl 30.41 Gef. C 61.77 H 7.64 Cl 30.35

IR: 3110, 1802, 1633, 1613, 945, 819/cm.

UV: λ_{\max} 233 nm (ϵ 65000).

GC: 9.4 Min. (82°, 50-m-Squalan-Säule, 0.5 atü He).

4-Chlor-3.5-dimethyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid: 5.2 g (0.04 Mol) **5a** wurden mit 4.4 g (0.04 Mol) *MA* versetzt. Nach kurzer Zeit trat Lösung unter heftiger Wärmeentwicklung und Braunfärbung ein. Das kristallisierte Gemisch wurde zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 75–77°.

$C_{10}H_{11}ClO_3$ (214.7) Ber. C 55.97 H 5.17 Cl 16.52 Gef. C 56.10 H 5.22 Cl 16.44

IR: 1862, 1779, 1640, 990, 964, 933, 915, 788/cm.

NMR (Benzol- d_6): m 7.5–8.3 τ (5), s 8.47 (3), d 8.91 (3) ($J = 7$ Hz).

4-Chlor-3.5-dimethyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2): Eine Probe des Adduktes wurde mit 2*n* NaOH verrührt, mit Toluol extrahiert und die alkalische Phase mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Filtrieren wurde aus Äther umkristallisiert. Schmp. 179–183°.

$C_{10}H_{13}ClO_4$ (232.7) Ber. C 51.61 H 5.63 Cl 15.23 Gef. C 51.46 H 5.84 Cl 15.15

IR: 1695, 1101/cm.

NMR (Pyridin- d_5): s –4.8 τ (2), m 6.6–7.5 (5), s 8.13 (3), d 8.41 (3) ($J = 7$ Hz).

b) Im Autoklaven: 140 g (2.0 Mol) 2-Methyl-buten-(2), 315 g (2.6 Mol) Chloroform, 400 g (9.0 Mol) Äthylenoxid, 5.0 g TÄAB und 1 g Hydrochinon wurden in einem 2-l- V_4A -Magnet-hub-Rührautoklaven 14 Std. auf 150° erhitzt. Das hellbraune Reaktionsgemisch wurde destilliert, die bis 60°/40 Torr übergehende 1. Fraktion mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und über eine Füllkörperkolonne bis zur Kopftemp. 70° destilliert. Der Rückstand bestand aus 38 g (15%) **5a**. **4a** war gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar.

2.2-Dichlor-1-methyl-1-[1-chlor-propenyl]-cyclopropan (**6**): Die bis 110°/14 Torr übergehende Fraktion vorstehender Destillation bestand nach Gaschromatogramm aus 4 Substanzen, davon war eine überwiegend. Diese Hauptsubstanz (**6**) wurde präparativ gaschromatographisch bei 150° isoliert. Nach gaschromatographischer Berechnung betrug die Ausb. 54 g (13%). Sdp.₁₅ 68–70°; n_D^{25} 1.4973.

$C_7H_9Cl_3$ (199.5) Ber. C 42.14 H 4.55 Cl 53.32 Gef. C 42.22 H 4.56 Cl 53.34

IR: 1667, 1007, 870/cm.

GC: 13.3 Min. (150°, 50-m-Apiezonöl-Säule, 1.0 atü He).

Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Kopftemp. 90°/0.3 Torr destilliert. Es verblieben 67 g zäher, brauner Rückstand, der mit 300 ccm Petroläther (40–60°) vermischt wurde. Nach Filtration von etwas Unlöslichem wurde dreimal mit je 50 ccm 95proz. Methanol extrahiert. Nach Abziehen des Petroläthers verblieben 49 g (19%) polymeres **5a** als fast farbloses, amorphes Pulver; Erweichungspunkt 106°.

$(C_6H_9Cl)_x$ Ber. C 61.80 H 7.78 Cl 30.41

Gef. C 61.83 H 7.90 Cl 30.41 Mol.-Gew. 4580 (osmometr. in Benzol)

IR: 2959, 2857, 1639, 757/cm.

NMR: m 8.15–8.35 τ (3) (breit), m 8.75–9.10 (6) (breit).

Das polymere **5a** ist in allen wenig polaren organischen Lösungsmitteln gut, in Aceton und Alkoholen schlecht löslich.

3-Fluor-3-chlor-1.1.2-trimethyl-cyclopropan (**4b**): 30.0 g (0.43 Mol) 2-Methyl-buten-(2), 53.0 g (0.52 Mol) Fluordichlormethan, 23.0 g (0.52 Mol) Äthylenoxid, 1.0 g TÄAB und 0.5 g Hydro-

chinon wurden im Bombenrohr 7 Stdn. auf 120° erhitzt. Das bis zur Kopf-temp. 65° über-gangene Destillat enthielt 21 g (70% der eingesetzten Menge) 2-Methyl-buten-(2). Die bis 60°/110 Torr übergegangene Fraktion wurde mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen redestilliert. Es wurden 14.0 g (22%) fast reines **4b** vom Sdp.₁₀₀ 48–53° erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe durch präparative Gaschromatographie bei 60° gereinigt. Das reine **4b** siedete unzersetzt bei 107–108°; n_D^{20} 1.4115.

$C_6H_{10}ClF$ (136.6) Ber. C 52.75 H 7.38 Cl 25.96 F 13.91
Gef. C 52.56 H 7.26 Cl 25.97 F 13.84

IR: 996/cm.

GC: 6.0 Min. (60°, 50-m-Squalan-Säule, 1.0 atü He).

3-Fluor-2-methyl-pentadien-(1.3) (**5b**): 21.0 g (0.3 Mol) 2-Methyl-buten-(2), 37.0 g (0.4 Mol) Fluordichlormethan, 40 g (0.9 Mol) Äthylenoxid, 0.5 g TÄAB und 0.5 g Hydrochinon wurden im Bombenrohr 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Leicht-siedenden bis zur Kopf-temp. 40° wurde eine Fraktion bis 90°/40 Torr abgenommen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und gaschromatographiert. Danach bestand sie aus 18 g (44%) **4b** und 9.0 g (28%) **5b**. **5a** war gaschromatographisch nicht nachweisbar. Eine Probe **5b** wurde durch präparative Gaschromatographie bei 90° abgetrennt.

GC: 10.9 und 11.0 Min. (2:1) bei 50°, 50-m-Squalan-Säule, 50 mm He.

Zur Analyse wurden 4.9 g (50 mMol) **5b** und 4.9 g (58 mMol) MA mit einer Spur Hydrochinon 30 Min. auf 90° erhitzt. Das Gemisch wurde mit überschüss. 10proz. Natronlauge 10 Min. erhitzt und zweimal ausgeäthert. Aus der alkalischen Phase schied verd. Schwefel-säure ein viskoses Öl ab, das nach einiger Zeit kristallisierte: 5.2 g 4-Fluor-3.5-dimethyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), die dreimal aus 80proz. Äthanol umkristallisiert wurden; Schmp. 158–160°.

$C_{10}H_{13}FO_4$ (212.2) Ber. C 55.53 H 6.06 F 8.78 Gef. C 55.59 H 6.05 F 8.64

IR: 1695, 1121, 1104/cm.

NMR (Aceton- d_6): δ 1.85 τ (2) (breit), m 6.7–8.0 (5), δ 8.40 (3), δ 8.84 (3) ($J = 7$ Hz).

7.7-Dichlor-1-methyl-norcaran (**7**): 38.4 g (0.4 Mol) 1-Methyl-cyclohexen-(1), 53.0 g (0.44 Mol) Chloroform, 52.8 g (1.2 Mol) Äthylenoxid und 1.0 g TÄAB wurden im Bombenrohr 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Abdestillieren des Leichtflüchtigen aus dem siedenden Wasserbad wurde der Rückstand mit 200 ccm Wasser und 200 ccm Pentan versetzt, geschüttelt, die Pentanphase abgetrennt und getrocknet. Nach Abziehen des Pentans wurde über eine kurze Vigreuxkolonne destilliert. Beim Sdp.₂₀ 92° gingen 31.5 g (44%) **7** über; n_D^{20} 1.4994.

$C_8H_{12}Cl_2$ (179.0) Ber. C 53.65 H 6.75 Cl 39.60 Gef. C 53.56 H 6.60 Cl 39.65

IR: 1020/cm.

3-Chlor-2-methyl-cycloheptadien-(1.3) (**8**) und 2-Chlor-1-methylen-cyclohepten-(2) (**9**): 19.2 g (0.2 Mol) 1-Methyl-cyclohexen-(1), 26.5 g (0.22 Mol) Chloroform, 26.4 g (0.6 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g TÄAB wurden im Bombenrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Die Destillation ergab von 50–110°/15 Torr 27.1 g einer Fraktion, die nach Gaschromatogramm 17.2 g (48%) **7**, 5.7 g (20%) **8** und 3.3 g (11%) **9** enthielt. **7** wurde präparativ gaschromatographisch bei 150° abgetrennt. Das nicht trennbare Gemisch von **8** und **9** wurde zusammen analysiert.

$C_8H_{11}Cl$ (142.5) Ber. C 67.37 H 7.77 Cl 24.86 Gef. C 67.50 H 7.66 Cl 24.35

IR: 1630, 1600, 900/cm.

NMR (CDCl₃): δ 4.7–5.2 τ (2), m 7.6–8.8 (7.4).

3-Chlor-2,6-dimethyl-heptatrien-(1.3.5) (**10**): 22.0 g (0.2 Mol) *2,5-Dimethyl-hexadien-(2.4)*, 60.0 g (0.5 Mol) *Chloroform*, 22.0 g (0.5 Mol) *Äthylenoxid*, 1.0 g *TÄAB* und 0.5 g *Hydrochinon* wurden im Bombenrohr 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Gemisch wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt, getrocknet und destilliert. Neben 16.5 g (75% der eingesetzten Menge) *2,5-Dimethyl-hexadien-(2.4)* wurden beim Sdp.₂ 55–57° 5.0 g (16%) **10** erhalten; n_D^{20} 1.5508.

C₉H₁₃Cl (157.0) Ber. C 69.02 H 8.32 Cl 22.64 Gef. C 68.99 H 8.37 Cl 22.64
IR: 1639, 1608, 951, 852/cm.

HCl-Abspaltung aus Dichlor-dialkyl-cyclopropanen

3-Chlor-2-methyl-butadien (**12**)

a) *Durch Pyrolyse von 2,2-Dichlor-1,1-dimethyl-cyclopropan* (**11**): 13.9 g (0.1 Mol) **11** wurden im Laufe von 5 Stdn. aus einer Waschflasche durch Heizen und Darüberleiten eines schwachen Stickstoff-Stromes verdampft. Das Gas wurde durch ein mit Glaswolle locker belegtes Pyrolyserohr geleitet, das auf einer Länge von 10 cm mit einem elektrischen Ringofen beheizt wurde. Das Pyrolysat wurde in zwei nacheinandergeschalteten Kühlfallen kondensiert, anschließend mit verd. Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt, getrocknet und destilliert. Das so gewonnene Destillat (7.4 g) enthielt nach gaschromatographischer Analyse 50% unumgesetztes **11**, 38% **12** und 12% einer höher siedenden Verbindung.

Rektifizieren erbrachte reines **12**. Sdp.₁₅₀ 47–49°; n_D^{20} 1.4650; Ausb. 27% (bez. auf Einsatz) bzw. 55% (bez. auf Umsatz).

C₅H₇Cl (102.6) Ber. C 57.78 H 6.83 Cl 35.39 Gef. C 57.11 H 6.20 Cl 36.09

NMR (CDCl₃): m 5.2–5.6 τ (4), d 8.00 (3) ($J = 1$ Hz).

b) *Mit Hilfe von Chinolin*: In einem 2-l-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer und einer 50-cm-Füllkörperkolonne, wurden 800 ccm *Chinolin* auf 140° erhitzt, 3 g *Hydrochinon* zugefügt und im Verlaufe von 2 Stdn. 159 g (1.15 Mol) **11** unter Rühren so zugetropft, daß die Kopftemperatur 104° nicht überschritt. Danach wurde bei 400 Torr das restliche **12** bis 80° abdestilliert. Das Destillat wurde mit CaCl₂ getrocknet und rektifiziert. Beim Sdp.₂₀₀ 50–52° gingen 49.1 g (42%) **12** über.

2-Chlor-4-methyl-3-methylen-pentadien-(1.4) (**14a**): In einem mit Rührer, Tropftrichter, Stickstoff-Einleitungsrohr und kurzem Fraktionieraufsatz versehenen Vierhalskolben wurden 65 g *Chinolin* auf 230° erhitzt. Unter Durchleiten von N₂ wurden langsam 33.0 g (0.2 Mol) **13a** eingetropft. Bis zur Kopftemperatur 130° gingen 19.0 g eines Gemisches von **14a** und unverändertem **13a** über, das durch präparative Gaschromatographie bei 90° getrennt wurde. Es wurden 4.6 g (17%) **14a** erhalten; n_D^{20} 1.4888.

C₇H₉Cl (128.6) Ber. C 65.38 H 7.05 Cl 27.57 Gef. C 65.32 H 6.85 Cl 27.65

IR: 1618, 1582/cm.

2-Fluor-4-methyl-3-methylen-pentadien-(1.4) (**14b**): Wie oben wurden 30.0 g (0.2 Mol) **13b** umgesetzt. Dabei gingen bis zur Kopftemperatur 120° 11 g eines Gemisches von **14b** und unumgesetztem **13b** über. Nach präparativer Gaschromatographie bei 90° wurden 2.9 g (13%) **14b** erhalten; n_D^{20} 1.4385.

C₇H₉F (112.1) Ber. C 74.98 H 8.08 F 16.94 Gef. C 75.33 H 8.35 F 17.21

IR: 1634, 1587, 906, 850/cm.

NMR (CDCl₃): m 4.60–5.80 τ (6), t 8.08 (3) ($J = 1$ Hz).