

Manfred Schlosser und Gerhard Heinz

Fluororganische Synthesen, III^{1,2)}

Monofluorcarben

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Experimentelle Krebsforschung am Deutschen Krebsforschungs-Zentrum Heidelberg

(Eingegangen am 21. Dezember 1970)

Die Einwirkung lithiumorganischer Reagenzien auf ein Gemisch von Fluordibrommethan und einem Olefin bietet einen direkten Zugang zu Fluorcyclopropanen. — Die Addition des Fluorcarbens vollzieht sich stereospezifisch unter Erhalt der vom Olefin vorgegebenen Konfiguration. Sie verläuft außerdem stereoselektiv unter Bevorzugung des *syn*-isomeren Fluorcyclopropanes. *Londonsche* Dispersionskräfte scheinen demnach für die *syn*-Stereo-selektivität der Carben-Addition nicht verantwortlich zu sein.

Fluoro Organic Syntheses, III^{1,2)}

Monofluorcarbene

Fluorcyclopropanes are obtained by treating a mixture of dibromofluoromethane and an olefin with organolithium compounds. — The addition of the monofluorocarbene occurs *stereospecifically* with retention of the olefin configuration and *stereoselectively* with preference of the *syn*-isomeric fluorocyclopropane. Therefore, *London* dispersion forces seem not to be the origin of the *syn*-stereoselectivity observed with carbene addition reactions.

Erst in jüngerer Zeit ließ sich in photochemischen Reaktionen³⁾ und Tritium-Rückstoßreaktionen⁴⁾ das intermediäre Auftreten des lange vergeblich gesuchten Monofluorcarbens wahrscheinlich machen. Die gebräuchlichste Methode der Carben-Erzeugung, die Freisetzung aus einem metallierten Halogenmethan, blieb nach wie vor ungenutzt. Gerade dieser Zugang verdient jedoch sowohl aus präparativen als auch insbesondere aus mechanistischen Gründen Interesse. Das auf photo- und radiochemischem Wege erhaltene Fluorcarben addiert sich nämlich erwartungsgemäß an *cis*-Olefine zu *syn*- und *anti*-Fluorcyclopropanen in annähernd gleichen Mengen. Ein mit Hilfe metallorganischer oder sonstiger Basen erzeugtes Fluorcarben würde sich dagegen mit dem Olefin eher stereoselektiv vereinigen. Es wäre dann ein ausgezeichneter Prüfstein für die Hypothese⁵⁾, wonach die bevorzugte Bildung *syn*-substi-

1) II. Mitteilung: M. Schlosser, G. Heinz und Le Van Chau, Chem. Ber. 104, 1921 (1971), vorstehend.

2) Vorläufige Mitteilung: M. Schlosser und G. Heinz, Angew. Chem. 80, 849 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 820 (1968).

3) T. Marolewski und N. C. Yang, Chem. Commun. 1967, 1225.

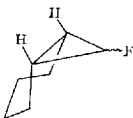
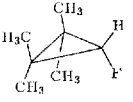
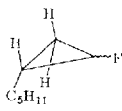
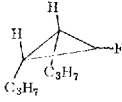
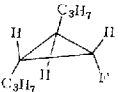
4) Y. N. Tang und F. S. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 89, 6420 (1967).

5) G. L. Closs und R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964); G. L. Closs und J. J. Coyle, J. org. Chemistry 31, 2759 (1966); R. A. Moss und R. Gerstl, Tetrahedron [London] 22, 2637 (1966).

tuierter Cyclopropane bei kinetisch gesteuerten [2 + 1]-Cycloadditionen monosubstituierter Methylene :CH-X in erster Linie auf die Wirkung *Londonscher* Dispersionskräfte zurückzuführen sein soll. Die Elektronenhülle des Fluors ist nämlich nicht nur weit weniger polarisierbar als die der übrigen Halogene, sondern auch als die des Wasserstoffs. Polarisierbarkeit und Dispersionseffekt hängen eng zusammen. Sofern sie wirklich einen Einfluß auf die Additionsrichtung ausüben, müßte sich die experimentell gesicherte *syn*-Stereo Selektivität⁶⁾ der Chlorcarben- und Bromcarben-Anlagerung zu einer *anti*-Stereo Selektivität der Fluorcarben-Anlagerung umkehren.

Wir konnten nun das Fluorcarben durch Einwirkung von Methyllithium oder *n*-Butyllithium auf Fluordibrommethan erzeugen und *in situ* an Olefine anlagern (Tab. 1). Auf diese Weise wurde eine Reihe verschiedener Fluorcyclopropane gewonnen, wenn auch nur in geringer Menge. Bei üblicher Arbeitsweise überschritten

Tab. 1. Fluorcyclopropane durch Anlagerung von Fluorcarben an Olefine

Olefin	Fluorcyclopropan Struktur	% Ausb.	<i>syn</i> : <i>anti</i>	% Ausb. an Nebenprodukten Bromcyclo- propan	Cyclo- propan	1-Brom- penten
Cyclohexen		6 18a)	2.3 2.24	9.0 9.9	0.3 —	4 2.6
2,3-Dimethyl- buten-(2)		10	—	—	—	9
Hepten-(1)		3	2.0	8	0.1	6
<i>cis</i> -Octen-(4)		2	1.9	—	—	3
<i>trans</i> -Octen-(4)		3	—	—	—	4

^{a)} Fluordibrommethan und *n*-Butyllithium wurden in reinem Cyclohexan gelöst eingesetzt; im Gegensatz zu den übrigen Ansätzen war kein Petroläther zugegen.

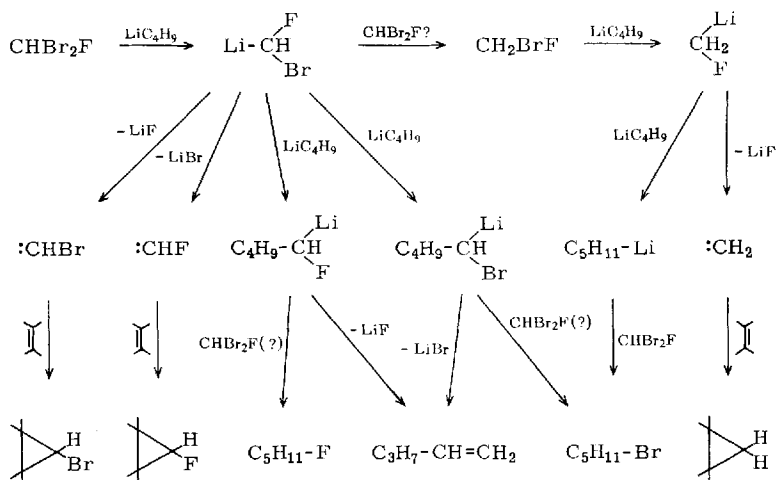
⁶⁾ G. L. Closs, in: Topics in Stereochemistry (Herausg.: E. L. Eliel und N. L. Allinger), Bd. 3, Interscience, New York 1968; W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, Chem. Taschenbuch Nr. 7, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

die Ausbeuten nie 10%; die meisten Olefine lieferten sogar lediglich 2–6% Cycloaddukt. Wie jedoch im Falle des Cyclohexens gezeigt werden konnte, lassen sich die Ausbeuten beträchtlich steigern, wenn man das als Reaktionspartner vorgesehene Olefin zugleich als einziges Lösungsmittel verwendet und es nicht — wie sonst gesehen — mit Petroläther verdünnt.

Bei den durchweg geringen Ausbeuten hätten die Fluorcyclopropane leicht im Reaktionsgemisch übersehen werden können. Es war daher eine große Hilfe, daß von Anfang an authentische Fluorcyclopropane zu Vergleichszwecken zur Verfügung standen^{1,7)}. Die Reaktionsprodukte konnten somit sofort anhand ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten und — nach präparativ-gaschromatographischer Abtrennung — anhand ihrer Spektren identifiziert werden.

Wie die zahlreichen Nebenprodukte verraten, verläuft die Umsetzung von Fluordibrommethan mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Olefinen äußerst komplex. Ein großer Teil des primär gebildeten Fluorbrommethylolithiums scheint sich direkt — oder auf dem Umweg über das Fluorcarben — mit *n*-Butyllithium zu vereinigen. Hinweise für die intermediäre Existenz des α -Fluor-*n*-pentyllithiums finden sich in Gestalt des 1-Fluor-pentans und des Pentens-(1) (10–20%). Das regelmäßig auftretende 1-Brom-pentan (3–9%) dürfte über die Zwischenstufe des Fluorbrommethylolithiums und möglicherweise auch des Fluormethylolithiums im Zuge aufeinanderfolgender Additions-, Halogen-Metall-Austausch- und Metallierungsschritte entstehen. Neben Spuren halogenfreier Cyclopropane begegnet man außerdem häufig erheblichen Mengen an Bromcyclopropanen (bis 15%), was darauf schließen läßt, daß das Fluorbrommethylolithium anstatt Lithiumbromid auch Lithiumfluorid abspalten und somit in das Bromcarben übergehen kann.

Das folgende Schema veranschaulicht die wichtigsten der hypothetischen Reaktionsfolgen:



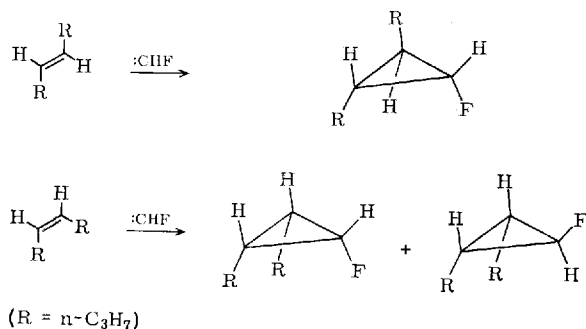
In keinem Fall ließen sich im Reaktionsgemisch Fluorbromcyclopropane nachweisen. Dennoch könnten sie ursprünglich gebildet und erst in Folgereaktionen wieder zerstört worden sein. Wenn man nämlich eine Mischung aus *syn*- und *anti*-Fluorbromnorcaran,

⁷⁾ M. Schlosser und G. Heinz, Chem. Ber. **102**, 1944 (1969).

Dibrommethan und Cyclohexen mit *n*-Butyllithium behandelt, so bleiben nur 47% des Materials unverseht. Der Rest liefert neben vier unbekanntenen, neuen Verbindungen — vermutlich Ringöffnungsprodukten — 3% Norcaran und 1% Bromnorcaran. Fluornorcaran wurde jedoch noch nicht einmal in Spuren angetroffen, womit zugleich alle Bedenken, bei den früher erhaltenen Fluorcyclopropanen handle es sich vielleicht gar nicht um primäre Reaktionsprodukte, zerstreut waren.

Damit war sichergestellt, daß die von uns gemessenen Verhältnisse diastereomerer Fluorcyclopropane wahre Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf der Fluorcarben-Anlagerung an Olefine erlauben.

Den mit *cis*- und *trans*-Octen-(4) erzielten Ergebnissen zufolge verläuft die Addition vollkommen *stereospezifisch*, d. h. die konfigurative Anordnung der Alkyl-Liganden an der olefinischen Doppelbindung bleibt im Cyclopropan erhalten.



Wie die Umsetzungen mit monosubstituierten Olefinen (Hepten-(1)) und *cis*-disubstituierten Olefinen (*cis*-Octen-(4), Cyclohexen) lehren, lagert sich das Fluorcarben außerdem *stereoselektiv* an die olefinische Doppelbindung an und zwar unter Bevorzugung des *syn*-Stereoisomeren. Würden *Londonsche* Dispersionskräfte die Stereochemie der Carben-Addition entscheidend beeinflussen, so sollte gerade das Gegenteil zutreffen.

Im Widerspruch zu den Voraussagen der Dispersions-Hypothese steht ferner, daß sich die Stereoselektivitäten der Fluorcarben- und der Chlorcarben-Reaktion nicht zur Stereoselektivität der Fluorchlorcarben-Reaktion additiv⁸⁾ kombinieren lassen:

$$\Delta\Delta G_{syn/anti}^+ (:CFCl) \neq \Delta\Delta G_{syn/anti}^+ (:CHCl) - \Delta\Delta G_{syn/anti}^+ (:CHF)$$


Die gleiche Nicht-Additivität der liganden-spezifischen Stereoselektivitätsanteile beobachtet man auch in der Reihe Fluorcarben, Bromcarben und Fluorbromcarben (vgl. Tab. 2). Die wesentlich bessere Übereinstimmung in der Reihe⁹⁾ Chlorcarben, Phenylcarben und Chlor-phenyl-carben dürfte daher zufälliger Natur sein.

syn-Bevorzugung und Nicht-Additivität der ligand-spezifischen Stereoselektivitäten gelten auch für die Anlagerung des Fluorcarbena an Hepten-(1) und *cis*-Octen-(4)²⁾.

⁸⁾ Vgl. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie S. 653—654, Verlag Chemie, Weinheim 1959, sowie dort zitierte Literatur.

⁹⁾ G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5723 (1960); G. L. Closs und R. A. Moss, ebenda **86**, 4042 (1964); G. L. Closs und J. J. Coyle, J. org. Chemistry **31**, 2759 (1966).

Tab. 2. Verhältnisse der *syn*- und *anti*-diastereomeren Cyclopropan-Derivate bei der Anlagerung verschiedener Halogen-carbene an Cyclohexen^{a-c)}

Carben-Liganden	:CH--X	<i>syn/anti</i> ^{b)} :CH—Y		Ref.
X = F, Y = Cl	2.3 (1.6 ^{d)})	2.0 (2.45 ^{f)} , 2.55 ^{e)})	1.75 (2.2 ^{f)})	h, i)
X = F, Y = Br	2.3	2.15 (1.1 ^{e)})	1.4 ^{d, i)})	h, i)
X = C ₆ H ₅ , Y = Cl	2.4	5.5 ^{f)})	3.0 ^{g)})	9)k)

a) Mischungsverhältnis Olefin: Lösungsmittel (meist Petroläther) ~1:1.

b) Zur *syn-anti*-Benennung s. 1.^{c, 11)}

c) Wenn nicht anders vermerkt, wurde das Carben aus dem entsprechenden Dibrom-Derivat durch Abspaltung von Br₂ mittels n-Butyllithium oder Methyllithium freigesetzt. Andernfalls:

d) Abspaltung von BrCl mittels n-Butyllithium.

e) Abspaltung von BrF mittels n-Butyllithium.

f) Abspaltung von HCl mittels n-Butyllithium.

g) Abspaltung von HCl mittels Kalium-tert.-butylat.

h) Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

i) Da das *syn*-Addukt (= *anti*-7-Fluor-*syn*-7-brom-norcaran) unter den Reaktionsbedingungen recht leicht weiter abgewandelt werden kann, ist das tatsächliche Entstehungsverhältnis der Diastereomeren vermutlich größer.

j) Vgl. M. Schlosser und G. Heinz, Chem. Ber. 103, 3543 (1970).

k) *cis*-Buten statt Cyclohexen als Olefin-Komponente.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen, an denen metallorganische Reagenzien beteiligt waren, wurden in Schutzgasatmosphäre (99.7proz. reiner N₂) und unter Verwendung rigoros getrockneter Lösungsmittel ausgeführt.

Die ¹H-Resonanzspektren wurden — wenn nicht anders vermerkt — in CCl₄-Lösung und mit einem 60 MHz-Gerät aufgezeichnet.

Ausgangsmaterialien (Halogenmethane)

Chlordibrommethan wurde nach Literaturvorschrift gewonnen¹⁰⁾.

Fluorchlordibrommethan

209 g (0.63 Mol) *Tetrabrommethan* und 87 g (0.32 Mol) *Quecksilber(II)-chlorid* wurden im Rundkolben mit angeschlossener Destillationsbrücke innig miteinander vermischt. Man erhitzt auf 150—160° und gab wenige Tropfen *Brom* zu, worauf sofort eine lebhafte Reaktion einsetzte und im Siedebereich 100—115° eine Flüssigkeit überzugehen begann. Die Umsetzung war beendet, als die Siedetemp. allmählich bis auf 160° angestiegen war. Das Brom enthaltende Destillat wurde in Petroläther aufgenommen, mit Natriumsulfatlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die fraktionierte Destillation ergab neben 29 g eines Vorlaufes, der sich aus *Trichlorbrommethan*, *Dichlordibrommethan* und *Chlortribrommethan* im Mol-Verh. 21:71:8 zusammensetzte, 55 g (60%) *Chlortribrommethan*, Sdp. 155—160°; Schmp. 53—55° (Lit.: Sdp. 158—160°; Schmp. 55°). Das Produkt war laut Gaschromatographie (1.5 m 15proz. Carbowax 20 M, 130°) 98proz. rein.

Diesscs Material (55 g; 0.19 Mol) wurde in einem mit Destillationsbrücke versehenen Kolben mit 11.5 g (64 mMol) *Antimon(III)-fluorid* sowie 3 ccm *Brom* gründlich gemischt und langsam auf 90—100° erhitzt. Das Rohdestillat (39.2 g) wurde, wie oben geschildert, behandelt. Durch Destillation mit einer Vigreux-Kolonnen erhielt man 25.4 g einer Fraktion vom Sdp. 85—110°, aus der sich mit Hilfe einer Drehbandkolonne 22.6 g (52%) analysenreines *Fluorchlordibrommethan* vom Sdp. 76—80° (Lit.¹¹⁾: Sdp. 79—80.5°) abtrennen ließen.

CB₂ClF (226.3) Ber. C 5.31 H 0.0 Gef. C 5.32 H 0.0

¹⁰⁾ O. Jacobson und R. Neumeister, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 599 (1882).

¹¹⁾ R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1952, 4259.

Fluorchlorbrommethan

Wie im Falle des Chlortribrommethans beschrieben, wurden 104 g (0.5 Mol) *Chlordibrommethan* mit 30 g (0.15 Mol) *Antimon(III)-fluorid* behandelt. Die übliche Aufarbeitung lieferte jedoch nur 4.6 g (6%) *Fluorchlorbrommethan*¹²⁾ vom Sdp. 36–40° (gaschromatographisch rein: 1.5 m 20proz. Carbowax 20 M, ca. 15°). 90% Chlordibrommethan wurden zurückgewonnen.

*Fluordibrommethan*¹³⁾

In einem mit einer Destillationsbrücke verbundenen Rundkolben wurden 152 g (0.6 Mol) *Bromoform*, 40 g (0.2 Mol) völlig trockenes *Antimon(III)-fluorid* und 8 ccm *Brom* gemischt und langsam auf 100–110° erhitzt. Nach etwa 15 Min. wurde eine rotbraune Flüssigkeit in der eisgekühlten Vorlage aufgefangen. Sobald die Siedetemp. von 50° auf 80° gestiegen war, brach man die Reaktion ab. Das Rohdestillat wurde mit 10proz. wäbr. Natriumhydrogensulfatlösung entfärbt, mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und mit einer Widmer-Spirale fraktioniert. Bei 65–67° destillierten 70.2 g (61%) *Fluordibrommethan* über, das gaschromatographisch rein war (1.5 m 20proz. Carbowax, 180°). Sein NMR-Spektrum wies ein einziges Dublett bei $\delta = -7.67$ ppm ($J_{\text{HF}} = 50.5$ Hz) auf; das Singulett des Dibrommethans bei -4.93 ppm fehlte vollständig.

Vergleichsmaterialien (Halogenocyclopropane)

Die im Rahmen dieser Untersuchung angefallenen Fluor- und Fluorchlorcyclopropane sind in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschrieben worden.

Chlorcyclopropane

syn- und *anti-7-Chlor-norcaran* wurden nach Literaturvorschrift¹⁴⁾ präpariert (28% Ausb.). Analog wurden aus 0.6 Mol *Olefin*, 0.2 Mol *Dichlormethan* und 0.1 Mol *n-Butyllithium* in Hexan (4stdg. Zutropfen) *2-Chlor-1-pentyl-cyclopropan* (12%) und *3-Chlor-1r.2c-di-n-propyl-cyclopropan* (10%) hergestellt und über eine Drehbandkolonne fraktioniert destilliert; Sdp.₁₈ 70–71° bzw. Sdp.₁₆ 73–75°.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$ (146.7) Ber. C 65.52 H 10.31 Cl 24.17 Gef. C 65.98 H 10.17 Cl 24.45

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$ (160.7) Ber. C 67.27 H 10.67 Cl 22.06 Gef. C 67.33 H 10.55 Cl 21.53

Die *syn-anti*-Verhältnisse wurden vor der Destillation gaschromatographisch (1.5 m 30proz. Silikongummi SE 30, 120°; 1.5 m 15proz. Carbowax 20 M, 120°; 1.5 m 20proz. Apiezon L, 130°) ermittelt. Die Konfigurationszuordnung wurde anhand der NMR-Spektren der präparativ-gaschromatographisch abgetrennten, reinen Isomeren getroffen.

Chemische Verschiebungen (nach niedrigem Feld bezügl. TMS) und Kopplungskonstanten:

2-Chlor-1-pentyl-cyclopropan

syn-Isomeres: $\delta_{\text{CHCl}} = 3.08$ ppm, $J_{\text{HH}}^{\text{cis}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{HH}}^{\text{trans}} = 4$ Hz

anti-Isomeres: $\delta_{\text{CHCl}} = 2.63$ ppm, $J_{\text{HH}}^{\text{cis}} = 6.5$ Hz, $J_{\text{HH}}^{\text{trans}} = 3.5$ Hz

3-Chlor-1r.2c-di-n-propyl-cyclopropan

syn-Isomeres: $\delta_{\text{CHCl}} = 3.15$ ppm, $J_{\text{HH}}^{\text{cis}} = 7.3$ Hz

anti-Isomeres: $\delta_{\text{CHCl}} = 2.4$ ppm (breites Multipllett)

¹²⁾ Vgl. *F. Swarts*, Bull. acad. roy. Belg. [3] **26**, 102 (1893).

¹³⁾ Vgl. *F. Swarts*, Bull. acad. roy. Belges **1910**, 113, 849; *A. L. Henne*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1200 (1937); *J. Hine*, *R. Butterworth* und *P. Langford*, ebenda **80**, 819 (1958); *H. Reimlinger*, Chem. Ber. **97**, 339 (1964). Wir danken Herrn Dr. *Reimlinger* für sachdienliche Angaben.

¹⁴⁾ *G. L. Closs* und *L. E. Closs*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4996 (1959).

Bromcyclopropane

7-Brom-norcaran wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift¹⁵⁾ aus *7,7-Dibrom-norcaran*¹⁶⁾ durch Reduktion mit *Methylmagnesiumbromid* hergestellt. Analog wurde aus 2,2-Dibrom-1-pentyl-cyclopropan das (ziemlich zersetzliche) 2-Brom-1-pentyl-cyclopropan gewonnen.

2-Brom-1-pentyl-cyclopropan: Zu einer Lösung von 100 mMol *2,2-Dibrom-1-pentyl-cyclopropan*¹⁾ gab man etwa ein Sechstel einer 1.68 *m* Lösung von *Methylmagnesiumbromid* in THF. Nachdem die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen auf 40–50° zum Anspringen gebracht worden war, wurde die Restmenge der Grignard-Verbindung so langsam zugepfropft, daß die Reaktionsmischung gelinde siedete. Nach weiteren 2 Stdn. Rückflußkochen war der *Gilman-Test* negativ. Es wurde mit 30 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Schicht abgehoben und die wäßr. Phase mit 50 ccm Pentan ausgeschüttelt. Aus den vereinigten und getrockneten organischen Phasen wurden durch fraktionierte Destillation 71% *2-Brom-1-pentyl-cyclopropan* vom Sdp.₁₅ 80–82° isoliert. Laut Gaschromatogramm (1.5 m 15proz. Carbowax 20 M, 130°) betrug das *syn-anti*-Diastereomerenverhältnis 2:1.

NMR: $\delta_{\text{HX}} = -2.95$ ppm (Dublett eines Triplets) und -2.5 ppm (kompliziertes Multiplett, möglicherweise Dublett eines Dubletts eines Dubletts) bei dem *syn*- bzw. *anti*-Isomeren; die übrigen Protonen absorbieren im Bereich -0.3 bis -1.7 ppm; richtiges Intensitätsverhältnis.

Massenspektrum: Molekelpeaks 190 und 192.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$ (191.1) Ber. C 50.27 H 7.91 Br 41.82 Gef. C 51.25 H 8.06 Br 42.04

7-Fluor-7-brom-norcaran

Zu einer Aufschlammung von 36.5 g (0.2 Mol) *Kalium-tert.-butylat-tert.-Butylalkohol*:1-Assoziat in 120 ccm (1.2 Mol) *Cyclohexen* wurden bei 0° unter kräftigem Rühren binnen 1 Stde. 38.4 g (0.2 Mol) *Fluordibrommethan* getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 2 Stdn. bei 0° und 1 Stde. bei Raumtemp. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde die organische Schicht abgehoben und die wäßr. Phase noch mit 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen und Trocknen der vereinigten organischen Phasen wurden die Lösungsmittel entfernt. Bei Sdp.₁₅ 67–68° gingen 14.7 g (38%) *7-Fluor-7-brom-norcaran* über, das laut Gaschromatogramm (1.5 m 15proz. Carbowax 20 M, 125°) etwa 95proz. rein war und *syn*- und *anti*-Isomere im Verhältnis 1.7 enthielt.

Massenspektrum: Molekelpeaks 192 + 194.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrF}$ (193.1) Ber. C 43.55 H 5.22 Gef. C 45.15 H 5.66

Beim Behandeln mit *Methylmagnesiumbromid*, *Lithium* in *tert.-Butylalkohol*/Tetrahydrofuran und *Natrium* in flüss. Ammoniak entstanden daraus *syn*- und *anti-7-Fluor-norcaran* in 12, 70 bzw. 74proz. Ausb.

Darstellung von Fluorcyclopropanen unter Verwendung von Fluordibrommethan*Allgemeine Vorschrift*

Zu 0.6 Mol *Olefin* und 0.2 Mol *Fluordibrommethan* wurden bei 15° (Wasserbad!) binnen 4 Stdn. unter Magnetrühren 0.1 Mol *n-Butyllithium* in 65 ccm Petroläther getropft. Nach der Hydrolyse mit 50 ccm Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, gewaschen, getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel wurden mit der Drehbandkolonne bis auf einen Rest von ungefähr 20 ccm abdestilliert. Die in dem Destillationsrückstand verbliebenen Reaktions-

¹⁵⁾ D. Seyferth und B. Prokai, J. org. Chemistry **31**, 1702 (1966).

¹⁶⁾ W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

produkte wurden gaschromatographisch¹⁷⁾ mit Hilfe eines „inneren Standards“ quantitativ bestimmt und anhand von authent. Material durch Retentionszeitvergleich auf mindestens zwei verschiedenen Säulen identifiziert. Gelegentlich wurden sie außerdem präparativ-gaschromatographisch abgetrennt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Im Falle des 7-Fluor-norcarans war eine zuverlässige Bestimmung des *syn-anti*-Verhältnisses nur auf Umwegen zu erreichen. Im Rückstand waren durchschnittlich 5% *n*-Butylbromid, 4% *n*-Pentylbromid, 0.3% Norcaran, 6% 7-Fluor-norcaran und 9% 7-Brom-norcaran (*syn:anti* = 2.0) enthalten. Eine gute gaschromatographische Auflösung der Produkte wurde auf einer Carbowax- und einer Apiezon-L-Säule erzielt. In dem einen Fall fielen die beiden diastereomeren Fluornorcarane, im anderen das *anti*-Isomere mit dem *n*-Pentylbromid zusammen. Das wahre Verhältnis von *syn*- und *anti*-7-Fluor-norcaran (*syn:anti* = 2.3) mußte deshalb im Dreisatz berechnet werden.

Diastereomerenverhältnisse bei der Darstellung von Halogencyclopropanen ausgehend von Fluordichlormethan, Fluorchlordibrommethan, Fluorchlorbrommethan, Fluordibrommethan, Dichlormethan, Chlordibrommethan und Bromoform: Zu 20 mMol Halogenmethan und 60 mMol (6 ccm) Cyclohexen sowie 0.1 g *n*-Octan als „innerem Standard“ wurden bei +15° binnen 1 Stde. 10 mMol *n*-Butyllithium in 6.5 ccm Petroläther getropft. Nach der Hydrolyse wurde der Inhalt der organischen Phase gaschromatographisch bestimmt (1.5 m 20proz. Carbowax 20 M, 80–100°; 1.5 m 20proz. Apiezon L, 100°). Die Ergebnisse sind in Tab. 2 (s. S. 1938) zusammengefaßt.

Prüfung der Beständigkeit der Fluorcyclopropane und Fluorbromcyclopropane unter den Reaktionsbedingungen: Zu einer Lösung von 1.74 g (10 mMol) Dibrommethan, 0.57 g (5 mMol) *syn*- und *anti*-7-Fluor-norcaran sowie 0.5 g *n*-Octan als „innerem Standard“ in 3 ccm Cyclohexen tropfte man binnen 15 Min. bei +15° 5 mMol *n*-Butyllithium in 3 ccm Hexan. Nach einer Stde. wurde hydrolysiert und die organische Phase gaschromatographisch untersucht (1.5 m 20proz. Apiezonfett L, 100°; 1.5 m 15proz. Carbowax 20 M, 80°). Man fand neben 89% 7-Fluor-norcaran (mit dem unveränderten *syn-anti*-Verhältnis von 2.1) nur Spuren Norcaran und Bromnorcaran.

Ein analoger Ansatz mit 7-Fluor-7-brom-norcaran lieferte 47% des Ausgangsmaterials zurück; außerdem erhielt man 3% Norcaran, 1% 7-Brom-norcaran sowie vier unbekannte Produkte in insgesamt 34proz. Ausb. (ber. auf C₇H₁₀BrF).

¹⁷⁾ Vgl. I. c.¹⁾, S. 1928, Tab. 3.