

Basisches Verhalten von Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen, IV¹⁾***gem*-Difluorcyclopropane aus Chlordifluormethan und Alkanolat-Ionen in geringer Konzentration**

Mona Kamel

National Research Center, Kairo, Ägypten;

z. Zt. Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund

Wolfgang Kimpenhaus²⁾ und Joachim Buddrus*

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie,

Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund

Eingegangen am 3. November 1975

gem-Difluorcyclopropane entstehen in hohen Ausbeuten aus Chlordifluormethan, Alkanolat und reaktiven Alkenen (Tab. 1), sofern die Konzentration an Alkanolat sehr klein ist. Die Alkanolat-Ionen in der erforderlichen geringen Konzentration enthält eine Lösung von Halogenid-Ionen in Epoxiden (Gl. (3)). Gebräuchliche Epoxide sind (Chlormethyl)oxiran und Oxiran (Äthylenoxid). Der Umsatz wird durch zunehmende Chlorid-Ionen-Konzentration erhöht (Abb. 1, Kurve A) und durch zunehmende Alkohol-Konzentration herabgesetzt (Tab. 4). Mit weniger reaktiven Alkenen erhält man nicht nur die gewünschten *gem*-Difluorcyclopropane, sondern auch Produkte der Umsetzung zwischen Difluorcarben und Alkoholen, wobei die Verbindungen 9, 11 und 12 entstehen. Die Strukturen der *gem*-Difluorcyclopropane und der Nebenprodukte werden hauptsächlich durch die NMR-Spektren (¹H, ¹³C, ¹⁹F) belegt.

Basic Behavior of Epoxides in the Presence of Halide Ions, IV¹⁾***gem*-Difluorcyclopropanes from Difluorocarbene, Generated from Chlorodifluoromethane and Alkoxide Ions in Small Concentration**

gem-Difluorcyclopropanes are formed in high yields from chlorodifluoromethane, alkanolate ions, and reactive alkenes (table 1), provided that the concentration of alkanolate is small. Alkanolates of the necessary small concentration are found in a solution of halide ions in epoxides (eq. (3)). Suitable epoxides are (chloromethyl)oxirane and oxirane (ethylene oxide). The conversion is increased by increasing concentration of chloride ions (fig. 1, curve A) and decreased by increasing concentration of alcohol (tab. 4). With less reactive olefines are formed not only the desired *gem*-difluorcyclopropanes but also the products of reaction between difluorocarbene and alcohols (compounds 9, 11, 12). The structures both of the *gem*-difluorcyclopropanes and of the by-products are determined mainly by n.m.r. (¹H, ¹³C, ¹⁹F).

¹⁾ III. Mittel.: J. Buddrus und W. Kimpenhaus, Chem. Ber. 107, 2062 (1974).

²⁾ Teil der Dissertation von W. Kimpenhaus, Univ. Dortmund 1974; neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG, Postfach 1180, 4370 Marl.

1954 beobachteten *Doering* und *Hoffmann*³⁾, daß man aus Trihalogenmethanen mit Basen Dihalogencarben erzeugen und diese mit Alkenen zu *gem*-Dihalogencyclopropanen umsetzen kann.

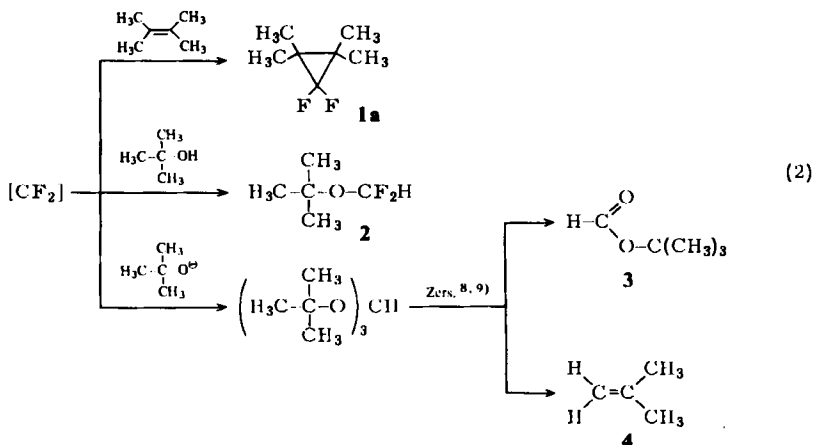


Später versuchten *Parham* und *Twelves*⁴⁾, auf diese Weise auch *gem*-Difluorocyclopropane aus Chlordifluormethan herzustellen. Die gewünschte Reaktion entsprechend Gl. (1) trat jedoch nicht ein.

Es ist denkbar, daß das Ausbleiben der gewünschten Reaktion darauf beruht, daß Difluorcarben mit Alkanolat-Ionen rascher als mit Alkenen reagiert. Zur Prüfung dieser Möglichkeit führten wir das im nächsten Abschnitt beschriebene Konkurrenzexperiment durch, bei dem Difluorcarben gleichzeitig auf Alkanolat und Alken einwirkt.

1. Konkurrenz zwischen Alkanolat-Ion und Alken um Difluorcarben

In Anlehnung an die Methode von *Doering* und *Hoffmann*³⁾ wurde Kalium-*tert*-butylat in einem Gemisch gleicher Volumenteile 2,3-Dimethyl-2-buten und wasserfreiem Tri-*n*-äthylenglycol-dimethyläther suspendiert und Chlordifluormethan bis zur Beendigung der exothermen Reaktion eingeleitet. Durch Analyse mit Hilfe der Gaschromatographie, der GC-MS-Kopplung sowie der ¹H-NMR-Spektroskopie wurden die vier Produkte 1,1-Difluor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**1a**), *tert*-Butyl(difluormethyl)äther (**2**), Ameisensäure-*tert*-butylester (**3**) und 2-Methylpropen (**4**) im Molverhältnis von ca. 1 : 20 : 6 : 6 identifiziert. Verbindungen analog zu **2–4** sind bereits bei der Umsetzung von Difluorcarben mit Alkanolat-Ionen und Alkoholen beobachtet worden^{5–9)}.



³⁾ W. v. E. *Doering* und A. K. *Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

⁴⁾ W. E. *Parham* und R. R. *Twelves*, J. Org. Chem. **22**, 730 (1957).

⁵⁾ J. *Hine* und J. J. *Porter*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5493 (1957).

⁶⁾ J. *Hine* und K. *Tanabe*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3002 (1958).

⁷⁾ J. *Hine*, P. D. *Dalsin* und J. O. *Schreck*, J. Org. Chem. **34**, 3609 (1969).

⁸⁾ Zur Reaktion zwischen Alkoholen und Dihalogencarbenen aus anderen Quellen vgl. D. *Seyferth*, V. A. *Mai*, J. Y.-P. *Mui* und K. *Darragh*, J. Org. Chem. **31**, 4079 (1966).

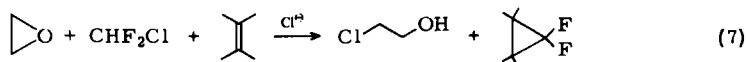
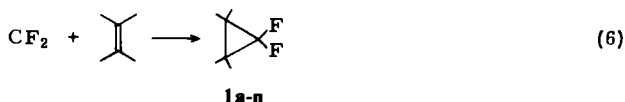
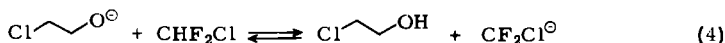
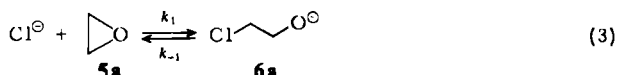
⁹⁾ R. A. *Mitsch* und J. E. *Robertson*, J. Heterocycl. Chem. **2**, 152 (1965).

Obwohl die Konzentration von 2,3-Dimethyl-2-buten (zugleich teilweise Lösungsmittel!) weitaus größer ist als die des Alkoholats und des Alkohols, setzt sich nur etwa 1/30 des gebildeten Carbens zu dem erwünschten *gem*-Difluorcyclopropan um. Difluorcarben reagiert folglich mit Alkoholat-Ionen (gelösten oder ungelösten) und Alkoholen wesentlich schneller als mit 2,3-Dimethyl-2-buten, obgleich letzteres zu den reaktionsfähigsten Alkenen bei elektrophilen Additionen zählt.

Sollen *gem*-Difluorcyclopropane aus einem Halogenoform und Alkanolat-Ionen in guten Ausbeuten hergestellt werden, so erscheint es notwendig, die Basenkonzentration sehr klein und die Alkenkonzentration hoch zu halten.

2. Darstellung von *gem*-Difluorcyclopropanen mit Hilfe von Alkanolat-Ionen, gebildet aus Epoxiden und Halogenid-Ionen

1967 berichteten wir erstmals über die Darstellung von *gem*-Difluorcyclopropanen aus Chlordifluormethan¹¹⁾, wobei wir als basisches System eine Lösung von Halogenid-Ionen in Äthylenoxid verwendeten¹²⁻¹⁴⁾ (Gl. (7)). Die eigentliche Base dieser Lösung ist das 2-Halogenalkanolat-Ion, das sich gemäß (3) aus Epoxid und Halogenid-Ion bildet^{10,15-17)}. Da die Konzentration dieser Alkanolat-Ionen, z. B. **6a**, sehr klein ist, spielt dessen Reaktion mit Difluorcarben eine nur untergeordnete Rolle, und Difluorcarben reagiert wie gewünscht mit Alkenen zu *gem*-Difluorcyclopropanen.



¹⁰⁾ J. Buddrus und W. Kimpenhaus, Chem. Ber. 106, 1648 (1973).

¹¹⁾ Die Herstellung von *gem*-Difluorcyclopropanen aus Chlordifluormethan und einer herkömmlichen Base gelang bisher nur in einem einzigen Fall, nämlich mit festem Kaliumhydroxid als Base und Tetramethyläthylen als Alken, wobei in 6proz. Ausb. *gem*-Difluortetramethylcyclopropan (**1a**) entsteht: G. C. Robinson, Tetrahedron Lett. 1965, 1749.

¹²⁾ P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. 100, 1858 (1967).

¹³⁾ P. Weyerstahl, D. Klamann, M. Flügge, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Liebigs Ann. Chem. 710, 17 (1967).



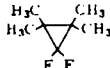

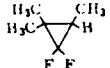

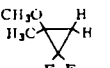

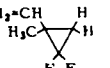

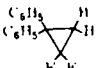

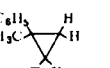



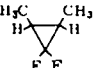

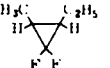

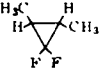

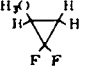

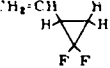

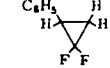

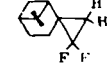
¹⁴⁾ P. Weyerstahl, U. Schwartzkopff und F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 1973, 2100.

¹⁵⁾ J. Buddrus, Chem. Ber. 107, 2050 (1974).

¹⁶⁾ J. Buddrus und W. Kimpenhaus, Chem. Ber. 107, 2062 (1974).

¹⁷⁾ Zusammenfassung: J. Buddrus, Angew. Chem. 84, 1173 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 1041 (1972).

Tab. 1. Synthese von *gem*-Difluorcyclopropanen

Beispiel	Alken	R in 	T(°C)	t(h)	Umsatz ^{a)} (%)	Difluorcyclopropan	Ausb. (%)	Reinh. (%)			
1		CH ₂ Cl	75	18	95		1a	72	98		
			100	6	>98			84	95		
2		CH ₂ Cl	120	6	>98		1b	81	96		
			120	6	94 ^{b)}						
			120	6	80 ^{d)}						
			120	6	65 ^{c)}						
3		CH ₂ Cl	115	6	95		1c	73	93		
			120	8	95					ca. 90	ca. 40 ^{e)}
4		CH ₂ Cl	120	6	>98		1d	85	92		
			120	6	>98					51	98
5		H	130	6	>98		1e	85	98		
6		CH ₂ Cl	120	8	93		1f	65	95		
			120	12	>98					71	92
			H	140	12					>98	92
7		CH ₂ Cl	120	24	95		1g	85	96		
			120	24						16,5	98,5
8		CH ₂ Cl	130	12	63		1h	54	96		
			140	12	72					-	-
9		CH ₂ Cl	130	24	69		1i	49	98		
			140	24	72					58	95
10		CH ₂ Cl	130	12	60		1k	49	94		
11		CH ₂ Cl	120	18	77		1l	52	93		
			125	24	79					45	98
12		CH ₂ Cl	120	12	61		1m	48	99		
			130	24	69					56	97
13		CH ₂ Cl	130	12	95		1n	69	85		
			130	12	95					66	97
14		H	140	16	92		1o	79	94		
			140	16	92					69	98,5

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß untersucht, den die Ausgangsverbindungen bzw. Endprodukte Epoxid, Alken, Chlorid-Ionen und 2-Halogenalkohol sowie die Reaktionsbedingungen Temperatur und Zeitdauer auf den Umsatz¹⁸⁾ zu *gem*-Difluor-cyclopropanen ausüben. Als Leitfaden dient dabei das Reaktionsschema (Gl. (3)–(6)), welches wir aufgrund von Isotopenaustauschexperimenten und kinetischen Untersuchungen vorschlagen¹⁹⁾.

Erhitzt man ein Gemisch aus Epoxid, Chlordifluormethan und Alken in Gegenwart eines löslichen Halogenids (z. B. Tetra-*n*-butylammoniumchlorid) in einem Laborautoklaven auf 75–140°C, so erhält man *gem*-Difluorcyclopropane in Ausbeuten zwischen 50 und 90% (Tab. 1). Die Isolierung erfolgte in den meisten Fällen durch unmittelbare Destillation des Reaktionsgemisches.

Die Addition von Difluorcarben an Alkene verläuft auch oberhalb 100°C stereospezifisch^{20a,b,21)}. (*Z*)-2-Penten liefert *cis*-2-Äthyl-1,1-difluor-3-methylcyclopropan (**1i**) und (*Z*)-2-Buten ergibt *cis*-2,3-Dimethyl-1,1-difluorcyclopropan (**1h**). Die Strukturen von **1i** und **h** gehen aus den ¹⁹F-NMR-Spektren hervor, welche die für AB-Systeme von *cis*-2,3-Dialkyl-1,1-difluorcyclopropanen typischen Signale bei $\delta = 130$ und 160 ppm zeigen²²⁾. Das *trans*-Isomere wurde nicht beobachtet.

Die zweckmäßigste *Reaktionstemperatur* richtet sich nach der Reaktivität des Alkens. Tetramethyläthylen reagiert bereits bei 75°C, während die weniger reaktiven 1,2-Dialkyläthylene erst bei ca. 130°C zur Umsetzung gebracht werden können. Die Reaktionsdauer liegt je nach Reaktionstemperatur zwischen 6 und 24 h. Tab. 2 zeigt am Beispiel des 2-Methyl-2-butens neben dem erwarteten Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und -zeit, daß längeres Erhitzen als erforderlich zu keiner Isomerisierung des Difluorcyclopropan **1b** führt, wie man sie von anderen Dihalogenocyclopropanen kennt¹⁷⁾.

Der Reaktionsablauf wird sowohl durch die Konzentration als auch durch die Substituenten des *Epoxids* beeinflusst. Erhöhung der *Konzentration* führt zu höheren Ausbeuten an *gem*-Difluorcyclopropanen (Beispiel 2 in Tab. 1), wahrscheinlich aufgrund der höheren

¹⁸⁾ Umsatz $U_M = \frac{n_{\text{Cyclopropan}}}{n_{\text{nicht umges. Alken}} + n_{\text{Cyclopropan}}} \cdot 100$; U_M = Umsatz in Mol-%, n = Anzahl mol; zur Bestimmung von U_M siehe Exp. Teil.

¹⁹⁾ W. Kimpenhaus und J. Buddrus, Chem. Ber. **109**, 2370 (1976), nachstehend.

²⁰⁾ ^{20a)} P. S. Skell und A. Y. Garner, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5430 (1956). — ^{20b)} Zusammenfassung: W. Kirmse, Carbene Chemistry, Kapitel 8, Academic Press, New York 1971.

²¹⁾ R. A. Mitsch, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 758 (1965).

²²⁾ Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von *trans*-1,1-Difluor-2,3-dimethylcyclopropan weist dagegen ein Singulett bei $\delta = 142.6$ ppm auf: R. A. Mitsch, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 758 (1965).

Fußnoten zu Tab. 1:

^{a)} Es wurde eine Mischung von 0.8 mol Epoxid, 7 mmol (*n*-C₄H₉)₄N[⊕]Cl[⊖], 0.3 mol CHCl₂F und 0.1 mol Alken in einem Laborautoklaven erhitzt.

^{b)} Gaschromatographisch ermittelter Umsatz $U_F = 100 \cdot F_{\text{Cycl}} / (F_{\text{Cycl}} + F_{\text{Alken}})$ [F bedeutet Signalfläche der Cyclopropanverbindung (F_{Cycl}) oder des Alkens (F_{Alken})]. Der so definierte Umsatz weicht etwas von U_M (Umsatz in Mol-%) ab, näheres siehe Exp. Teil.

^{c)} 0.2 mol CHF₂Cl.

^{d)} 0.3 mol CHF₂Cl und 0.4 mol (Chlormethyl)oxiran.

^{e)} 0.3 mol CHF₂Cl und 0.2 mol (Chlormethyl)oxiran.

^{f)} Ca. 60% bestehen aus (2-Chloräthyl)difluormethyläther, welcher einen ähnlichen Siedepunkt besitzt.

Alkanolat-Ionen-Konzentration (Gl. (3)). Deshalb wurden alle weiteren Reaktionen mit einem großen (wir wählten 8-fachen molaren) Überschuß an Epoxid durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses von *Substituenten* wurden die Epoxide **5a**–**e** herangezogen (Tab. 3).






Tab. 2. Einfluß der Reaktionszeit und der Temperatur auf den Umsatz von 0.1 mol 2-Methyl-2-buten zu 1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1b**) mit 0.8 mol Chlormethyloxiran, 0.3 mol Chlordifluormethan und 7 mmol Tetra-*n*-butylammoniumchlorid (kein zusätzliches Lösungsmittel)

Reaktionstemp. ^{a)} (°C)	Reaktionszeit (h)	Umsatz ^{b)} (%)
140	6	98.5
	12	97
120	6	95
	6	65
100	6	73
	12	73
	24	93

^{a)} Fehlerbreite $\pm 5^\circ\text{C}$.

^{b)} Fehlerbreite $\pm 3\%$.

Tab. 3. Einfluß verschiedener Epoxide auf den Umsatz von 0.1 mol 2-Methyl-2-buten bei 120°C zu 1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1b**) (mit 0.8 mol Epoxid, 0.3 mol Chlordifluormethan und 7 mmol Tetra-*n*-butylammoniumchlorid, kein zusätzliches Lösungsmittel)

Epoxid	Umsatz ^{a)} nach 3 h	Epoxid	Umsatz ^{a)} nach 3 h
 5e	66%	 5a	86%
 5d	75%	 5b	73%
 5c	81%		

^{a)} Fehlerbreite $\pm 3\%$.

Die Umsatzzahlen zeigen, daß der Einfluß von Substituenten unerheblich ist. Dies beruht vermutlich auf zwei gegenläufigen Effekten. Einerseits liegt das Gleichgewicht zwischen Chlorid-Ionen und einem der Epoxide **5a**–**e** im Falle des (Chlormethyl)oxirans (**5b**) wegen des Einflusses der elektronenanziehenden Gruppe relativ weit auf der rechten Seite der Gl. (3), da hier k_1 vergleichsweise groß¹⁰⁾ und k_{-1} vergleichsweise klein²³⁾ ist. Andererseits liegt das Gleichgewicht entsprechend Gl. (4) für das gleiche Epoxid relativ weit auf der linken Seite, da das Alkanolat-Ion $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CHO}^-$ verglichen mit den Alkanolaten, die aus den anderen Epoxiden gebildet werden, am schwächsten basisch und dessen konju-

²³⁾ Kinetik der Epoxidbildung in wäßrigem Medium: H. Nilson und L. Smith, Z. Phys. Chem., Abt. A **166**, 136 (1933).

gierte Säure²⁴⁾ am stärksten sauer reagiert. Beide Einflüsse sind gegenläufig und kompensieren sich weitgehend. Ebenso kompensieren sich die Einflüsse elektronenliefernder Gruppen (vergleichsweise geringe Alkoholat-Konzentrationen, aber höhere Basizität).

Die Wahl des Epoxids kann folglich, da sie den Umsatz nicht wesentlich beeinflusst, nach Kriterien getroffen werden, die günstig für die Isolierung der Cyclopropanverbindung sind. Siedet das zu erwartende *gem*-Difluorcyclopropan *unterhalb etwa 80°C*, so verdient (Chlormethyl)oxiran (**5b**) den Vorzug, da dieses Oxiran, der daraus gebildete Alkohol und die Nebenprodukte (Abschnitt 3) höher siedend und zudem das Oxiran als Verdränger²⁵⁾ bei der Destillation wirkt. Siedet das abzutrennende *gem*-Difluorcyclopropan im Bereich *zwischen 80 und 120°C*, so läßt sich ebenfalls (Chlormethyl)oxiran verwenden, wenn man den Überschub des Epoxids (Sdp. 116°C) durch Erwärmen mit einer wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung entfernt (Bildung des wasserlöslichen Natriumsalzes der 3-Chlor-2-hydroxy-1-propan sulfonsäure²⁶⁾). Siedet das *gem*-Difluorcyclopropan schließlich *oberhalb 120°C*, so wird vorteilhaft Äthylenoxid verwendet (Sdp. von Äthylenoxid 10.5°C; 2-Chloräthanol, Sdp. 129°C, läßt sich durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser entfernen).

Frühere Untersuchungen^{1,2)} haben gezeigt, daß mit zunehmender *Bromid-Ionen-Konzentration* der Umsatz von Cyclohexen und Chloroform zu 7,7-Dichlornorcaran zunächst steigt, dann fällt (Kurve B in Abb. 1). Auch der Umsatz von 2-Methyl-2-buten mit Chlordifluormethan zu 1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1b**) steigt zunächst mit zunehmender Chlorid-Ionen-Konzentration, verläuft danach aber unabhängig von der Salz-Konzentration, (Kurve A in Abb. 1).

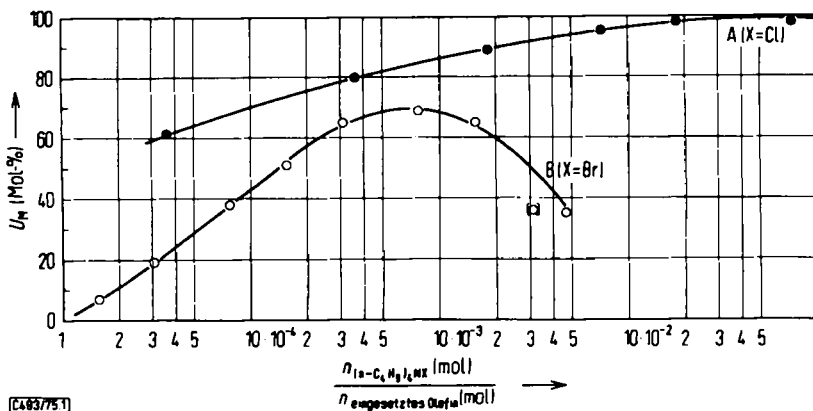


Abb. 1. Kurve A: Abhängigkeit des Umsatzes U_M zu 1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1b**) von der Salzkonzentration an $(n-C_4H_9)_4NCl$ (eingesetzte Mengen: 0.1 mol 2-Methyl-2-buten, 0.8 mol (Chlormethyl)oxiran (**5b**), 0.3 mol Chlordifluormethan; 6 h bei 120°C); Kurve B: zum Vergleich^{1,2)} Umsatz U_M zu 7,7-Dichlornorcaran in Abhängigkeit von der Salzkonzentration an $(n-C_4H_9)_4NBr$ (eingesetzte Mengen: 0.2 mol Cyclohexen, 0.5 mol Oxiran, 0.25 mol Chloroform; 5 h bei 160°C)

²⁴⁾ Zur Acidität von Halogenalkoholen vgl. J. M. Birchall und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1959, 3653.

²⁵⁾ K. Sigwart in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. I/1, S. 857, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

²⁶⁾ M. Quaedvlieg in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IX, S. 378, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Das unterschiedliche Verhalten kann nicht auf die Verschiedenheit der eingesetzten Salze zurückgeführt werden, da als eigentlicher Katalysator in *beiden* Fällen das Chlorid fungiert. Die eingesetzten Bromid-Ionen werden nämlich kovalent gebunden (vgl. Gl. (3)) und durch Chlorid-Ionen ersetzt (vgl. Gl. (5)). Es wird angenommen, daß die in beiden Fällen anfangs beobachtete Zunahme des Umsatzes mit steigender Chlorid-Konzentration auf einer Zunahme der Alkanolat-Ionen-Konzentration beruht (Gl. (3)). Höhere Chlorid-Ionen-Konzentration vermindert den Umsatz wegen der Rückreaktion^{27a)} $\text{CCl}_2 + \text{Cl}^\ominus \rightarrow \text{CCl}_3^\ominus$, welche für Difluorcarben gemäß $\text{CF}_2 + \text{Cl}^\ominus \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^\ominus$ langsamer verläuft, da $\text{CF}_2\text{Cl}^\ominus$ instabiler als CCl_3^\ominus ist, wie Untersuchungen des H/D-Austausches und der Hydrolyse von Halogenoformen gezeigt haben^{27b)}.

Zur Beantwortung der Frage, ob *Alkohol* den Reaktionsablauf beeinflusst (während der Reaktion wird β -Chloralkohol gebildet), haben wir steigende Mengen des entsprechenden β -Chloralkohols zu Beginn der Reaktion zugesetzt und den Umsatz des Alkens 2-Methyl-2-buten zu 1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1b**) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Man erkennt, daß der Umsatz mit steigendem Verhältnis Alkohol:Alken sinkt. Wir führen diese Verlangsamung auf drei Ursachen zurück:

1. Der Alkohol solvatisiert die Chlorid-Ionen und verringert damit deren Nucleophilie.
2. Der Alkohol solvatisiert die Zwischenstufe Alkanolat und vermindert dessen Basizität.
3. Der Alkohol verschiebt das Gleichgewicht (4) auf die linke Seite.

Die Ursachen gemäß 1. und 2. haben wir bereits bei der β -Eliminierung von Halogenalkanen beobachtet und dort quantitativ erfaßt^{2,16)}.

Tab. 4. Einfluß von zugefügtem 1,3-Dichlor-2-propanol auf den Umsatz von 2-Methyl-2-buten zu 1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1b**) mit Hilfe von Epichlorhydrin; Molverhältnisse der Reaktionspartner wie in Tab. 1 angegeben

molares Verhältnis von 1,3-Dichlor-2-propanol ^{a)} : 2-Methyl-2-buten	Umsatz (Mol-%) nach 6 h, 120°C ^{b)}
0.0	97
1.0	92
2.0	74
3.0	65
5.0	50
10.0	38

^{a)} Der bei der Reaktion selbst entstandene Alkohol ist bei der Verhältnisbildung nicht berücksichtigt worden. Er erhöht zwar das Verhältnis, ändert aber an der Aussage nichts.

^{b)} Fehlerbreite $\pm 3\%$.

²⁷⁾ ^{27a)} J. Hine und A. M. Dowell jr., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2688 (1954). — ^{27b)} J. Hine, *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie*, S. 503, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1966.

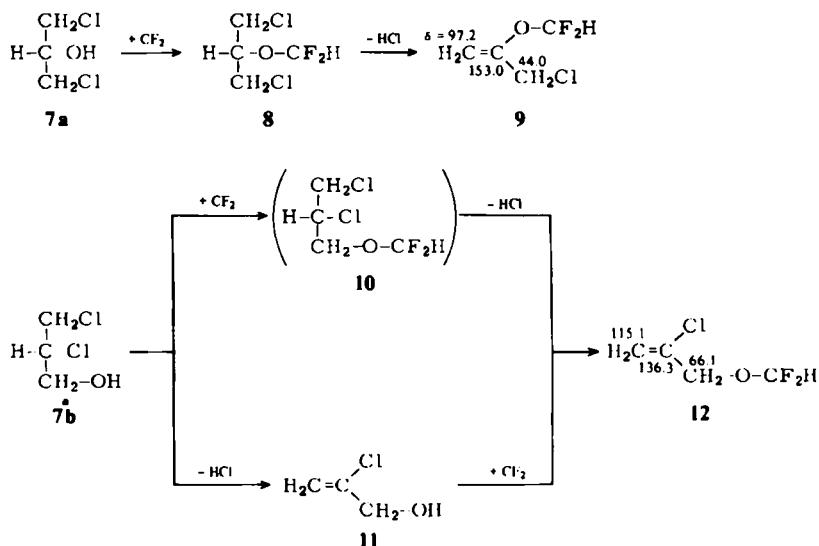
Da das aus Chlordifluormethan entstehende Carbanion $\text{CF}_2\text{Cl}^\ominus$ wesentlich basischer (zum Vergleich: $\text{p}K_{\text{a,CHCl}_3} = 24^{28\text{a})}$) als das deprotonierende Alkanolat-Ion ist ($\text{p}K_{\text{a}}$ von $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ca. $13^{28\text{b,c})}$), hat die Ursache gemäß 3. vermutlich den größten Anteil an der Verlangsamung der Reaktion durch Alkohol.

Je reaktiver (nucleophiler) das Alken ist, umso tiefer kann die Reaktionstemperatur liegen und umso vollständiger ist der Umsatz. Der Tab. 1 entnimmt man, daß Tetramethyläthylen, Trimethyläthylen und *gem*-disubstituierte Äthylene (Beispiele 1–7) nahezu vollständig und 1,2-dialkylsubstituierte Äthylene (Beispiele 8–10) nur noch bis zu ca. 70% umgesetzt werden. Auch monosubstituierte Alkene reagieren bis zu etwa 70%, allerdings nur dann, wenn das Olefin aktivierende Substituenten wie Alkoxy, Vinyl und Phenyl trägt (Beispiele 11–13). *tert*-Butyläthylen liefert das entsprechende *gem*-Difluor-cyclopropan in einer Ausbeute von nur 5%. Die Abnahme des Umsatzes in dieser Reihenfolge ist eine Folge der Konkurrenz zwischen Alken einerseits und Alkoholat bzw. Alkohol andererseits um das elektrophile^{29a,b)} Carben CF_2 .

3. Nebenprodukte

Erhitzt man Tetra-*n*-butylammoniumchlorid, Epoxid und Chlordifluormethan ohne Alken auf 110 bis 140°C, so isoliert man Verbindungen, die gelegentlich auch in Gegenwart von Alkenen entstehen.

Mit Äthylenoxid bildet sich der bereits beschriebene¹²⁾ (2-Chloräthyl)(difluormethyl)-äther vom Sdp. 93°C (vgl. Gl. (2)). Deshalb sollte man bei der Herstellung von *gem*-Difluor-cyclopropanen, die zwischen 60 und 120°C siedend (Beispiele 1–4, 9 und 11 in



²⁸⁾ ^{28a)} Z. Margolin und F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2757 (1973). – ^{28b)} J. M. Birchall und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1959**, 3653. – ^{28c)} P. Ballinger und F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 795 (1960).

²⁹⁾ ^{29a)} D. Seyferth, J. Y.-P. Mui und R. Damrauer, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6182 (1968). – ^{29b)} Zusammenfassung: R. A. Moss in M. Jones und R. A. Moss, Carbenes, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York 1972.

Tab. 1), nicht Äthylenoxid, sondern (Chlormethyl)oxiran verwenden, dessen entsprechenden Difluormethyläther erst bei ca. 140°C überdestilliert.

Mit (Chlormethyl)oxiran als Reaktionspartner wurden die Verbindungen **8**, **9**, **11** und **12**, ferner Kohlenmonoxid, Fluoroform und 1-Chlor-3-fluor-2-propanol nachgewiesen. **8**, **9**, **11** und **12** bilden sich wahrscheinlich aus den Alkoholen **7a** und **7b**³⁰⁾. **10**, eine vermutete Zwischenstufe, konnte nicht nachgewiesen werden. **12** kann sowohl aus **11** als auch aus **10** hervorgehen.

Die zur Reaktion erforderlichen Alkohole können sich durch Angriff der aus Chlorid-Ionen und (Chlormethyl)oxiran gebildeten Alkanolate auf Verbindungen bilden, die Chlorwasserstoff abzugeben imstande sind [z. B. Oligomere des (Chlormethyl)oxirans, s. u.].

Die entstandenen Mengen der Verbindungen **8**, **9**, **11** und **12** hängen von der Reaktionstemperatur ab. Unterhalb 120°C bildet sich praktisch nur **8**. Das Verhältnis von **8** zu **1b** beträgt etwa 1 : 4. Oberhalb 120°C bilden sich insbesondere bei längerem Erhitzen auch die anderen Verbindungen. So entstehen neben **1i** in etwa gleicher Menge **8**, **9**, **11** und **12**. Liegen die Siedepunkte der Nebenprodukte (**8**: ca. 140°C/760 Torr; **9**: 94°C/760 Torr; **12**: 88°C/760 Torr) in der Nähe der *gem*-Difluorcyclopropane, so ist eine Trennung mittels Spaltrohrkolonne erforderlich (Beispiele **9** und **11** in Tab. 1).

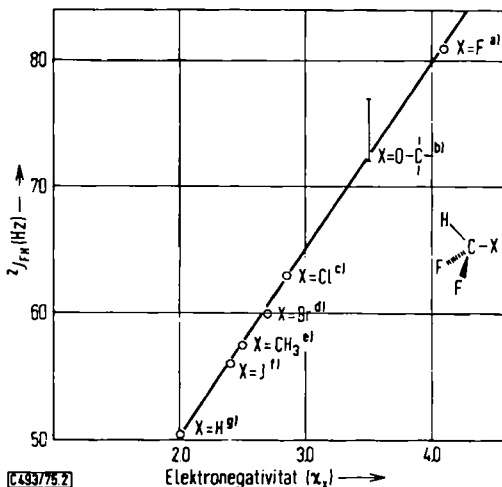


Abb. 2. Abhängigkeit der geminalen Kopplungskonstante $^2J_{FH}$ in $\text{CHF}_2\text{-X}$ von der Elektronegativität χ_x des Substituenten X.

a) F. A. Bovey, NMR Data Tables for Organic Compounds, S. 5, Interscience, New York 1966.

b) Bereich von **2**, **8**, **9** und **12** und weiteren³¹⁾ Verbindungen. c) Lit.³²⁾, d) Lit.²⁾, e) Lit.³²⁾

f) P. Weyerstahl, R. Mathias und G. Blume, Tetrahedron Lett. 1973, 611. g) Lit.³⁴⁾.

³⁰⁾ Das kinetisch kontrollierte Verhältnis von **7a** zu **7b** beträgt 98 : 2¹⁰⁾, das thermodynamisch kontrollierte 75 : 25.

³¹⁾ R. A. Mitsch, J. Heterocycl. Chem. 3, 245 (1966).

³²⁾ A. L. Allred und E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958).

³³⁾ B. H. Arison, T. Y. Shen und N. R. Trenner, J. Chem. Soc. 1962, 3828.

³⁴⁾ M. H. Pendlebury, L. Philipps und V. Wray, J. Chem. Soc., Perkin II 1974, 787.

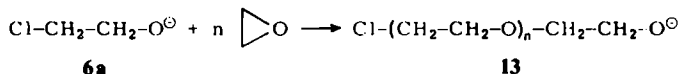
Die für **8**, **9**, **11** und **12** angegebenen Strukturen stehen in Einklang mit den NMR-, Schwingungs- und Massenspektren. **8**, **9** und **12** (wie übrigens auch **2**) zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für das Molekül $\text{R-O-CF}_2\text{H}$ typischen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{HF}}$ von $72-77\text{ Hz}^{31)}$.

In Abb. 2 sind diese Werte zusammen mit anderen Literaturdaten gegen die Allred-Rochow-Elektronegativität³²⁾ χ des Substituenten X aufgetragen. Man erkennt, daß der Betrag der Kopplungskonstante linear mit der Elektronegativität von X zunimmt^{33,34)} und daß umgekehrt mit Hilfe der Kopplungskonstanten eine Aussage über den Bindungsparameter X, hier OR, möglich ist.

Außerdem entnimmt man dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** und **12** das Vorhandensein je eines 2,3-disubstituierten Propengerüstes, dessen Doppelbindungen bei 1660 bzw. 1642 cm^{-1} auch im IR- und Raman-Spektrum beobachtet werden können. Eine Unterscheidung der Isomeren **9** und **12** gelingt mit Hilfe ihrer $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. **12** zeigt ein Signal bei $\delta_{\text{TMS}} = 66.1\text{ ppm}$, welches in seiner Lage charakteristisch für das allylständige C-Atom eines Allyläthers^{35a)} ist. Es hat Tripletstruktur mit einer Kopplungskonstanten $^3J_{\text{FC}} = 5\text{ Hz}$. Das Isomere **9** zeigt ein Signal bei 44 ppm , welches in den charakteristischen Bereich der chemischen Verschiebung der Signale allylständiger C-Atome von Allylchloriden^{35b)} hineinfällt. Es zeigt, wie zu erwarten, keine auflösbare Tripletstruktur ($^4J_{\text{FC}} < 2\text{ Hz}$), da dieses C-Atom im Vergleich zum entsprechenden der Verbindung **12** um eine weitere Bindung vom Kopplungspartner Fluor entfernt ist. Darüber hinaus charakterisieren die chemischen Verschiebungen der Signale der olefinischen C-Atome die Verbindung **9** als Vinyl-^{35c)} und die Verbindung **12** als Allyläther^{35a)} (δ -Werte sind in die Strukturformeln eingezeichnet).

4. Polymerisation von Epoxiden durch Halogenid-Ionen

Alkanolate wie **6a** können überschüssiges Epoxid polymerisieren^{35d)}. Erhitzt man Äthylenoxid mit Tetra-*n*-butylammoniumchlorid (molare Mengen wie $0.23:0.011$) in Dichlormethan auf 100°C , so entsteht polymeres Äthylenoxid (Ausb. 30%).



Das Polymere ist nicht flüchtig, wasserlöslich und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei $\delta = 3.7\text{ ppm}$. Die Polymerisation unterbleibt weitgehend, wenn man die Reaktion in Chloroform oder Chlordifluormethan durchführt.

Erhitzt man Epichlorhydrin mit dem gleichen Chlorid, so bilden sich höhersiedende Verbindungen, die wir nicht trennen konnten. Es wird angenommen, daß es sich um Oligomere des Epichlorhydrins bzw. um Dehydrohalogenierungsprodukte dieser Oligomeren handelt. Auch hier unterbleibt die Oligo- bzw. Polymerisation weitgehend, wenn Chlordifluormethan zugegen ist. Erst oberhalb etwa 130°C treten merkliche Verluste des Epoxids durch diese Nebenreaktionen auf.

³⁵⁾ ^{35a)} LeRoy F. Johnson und W. C. Jankowski, Carben-13 NMR Spectra, Nr. 358 und 364, Wiley Interscience, New York 1972. — ^{35b)} l. c. ^{35a)} Nr. 22. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$: 49.4 ppm . $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$: 45.5 ppm . — ^{35c)} G. C. Levy und G. L. Nelson, C-13 NMR for Organic Chemists, S. 63, Wiley Interscience, New York 1972. — ^{35d)} Zusammenfassung über die anionische Polymerisation von Epoxiden: S. R. Sandler und W. Karo, Polymer Syntheses I, S. 154 (Band 29 der Reihe „Organic Chemistry“), Academic Press, New York 1974.

Die weitgehende Unterdrückung der Polymerisation durch Chloroform und Chlor-difluormethan führen wir darauf zurück, daß diese Lösungsmittel Protonendonatoren darstellen und deshalb Alkanolate wie 6a und 13 protonieren.

5. Darstellung von *gem*-Difluorcyclopropanen nach verschiedenen Methoden – ein Vergleich

Man kennt mehrere Verbindungen, aus denen Difluorcarben erzeugt werden kann^{36a)}: $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ [hergestellt aus $(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$ und CF_3J ^{36b,c;37a,b)}], $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCF}_3$ [hergestellt aus $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ³⁸⁾], $\text{CF}_2\text{CICO}^\ominus\text{Na}^\oplus$ (hergestellt aus Chloracetylfluorid und HF durch Elektrolyse^{39,40a,b)}), Difluordiazirin [hergestellt aus $\text{CF}_2(\text{NF}_2)_2$ und Ferrocen^{21,31,41)}], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCF}_2\text{Br}]^\oplus\text{Br}^\ominus$ [hergestellt aus $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und CF_2Br_2 ⁴²⁾]. Das von uns verwendete CHF_2Cl ist unter allen genannten Verbindungen das am leichtesten zugängliche. Die Darstellung und Isolierung von *gem*-Difluorcyclopropanen aus CHF_2Cl und Epoxiden gelingt besonders glatt mit reaktiven Alkenen. Wenig reaktive Alkene wie 1-Alkene oder gar Halogenalkene reagieren schlecht oder überhaupt nicht. Stattdessen treten die oben beschriebenen Nebenreaktionen ein. Solche Alkene setzt man besser mit einem der anderen Reagentien um.

Die Verfasser danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, Düsseldorf, sowie der *Alexander von Humboldt-Stiftung*, Bonn-Bad Godesberg, für finanzielle Unterstützung. Weiterhin gilt der Dank Herrn Dr. B. Paschold für die Aufnahme von Massenspektren mit Hilfe der GC-MS-Kopplung, Herrn Dipl.-Ing. F. Zöhler für seine Hilfe bei destillativen Trennungen, Herrn Dr. P.-J. Frenzel, Chemische Werke Hüls AG, für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren und Herrn Dr. T. Mitchell, Universität Dortmund, für die Aufnahme von ^{19}F -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Gaschromatogramme: Gaschromatograph 5754 A der Firma Hewlett-Packard, WLD-Detektor, He als Trägergas. – ^1H -NMR-Spektren: Gerät A 60 A der Fa. Varian GmbH, ca. 20proz. Lösungen in CDCl_3 , TMS interner Standard (Genauigkeit von δ : ± 0.02 ppm; von J : ± 0.15 Hz). – ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker HFX 90-Spektrometer, ohne Lösungsmittel, gegen internes CFCl_3 (PFT; Genauigkeit von δ : ± 0.5 ppm; von J : $+2$ Hz). – ^{13}C -NMR-Spektren: Rauschentkoppelt, Spektrometer HX 90 der Firma Bruker AG, ohne Lösungsmittel, gegen externes TMS (PFT; Genauigkeit von δ : ± 0.2 ppm, von J : ± 1 Hz); zur Interpretation wurden auch off-Resonanz-

³⁶⁾ ^{36a)} Zusammenfassung: W. A. Sheppard und C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, S. 237, Benjamin-Verlag, New York 1969. – ^{36b)} H. C. Clark und C. J. Willis, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1888 (1960). – ^{36c)} H. D. Kaesz, J. R. Phillips und F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6228 (1960).

³⁷⁾ ^{37a)} D. Seyferth, J. Y. P. Mui, M. E. Gordon und J. M. Burlitch, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 681 (1965). – ^{37b)} D. Seyferth, H. Dertozos, R. Suzuki und J. Y. P. Mui, *J. Org. Chem.* **32**, 2980 (1967).

³⁸⁾ D. Seyferth und S. P. Hopper, *J. Org. Chem.* **37**, 4070 (1972).

³⁹⁾ F. Dvorak, Tschech. Pat. 119682 (15. 9. 1966) [*C. A.* **67**, 17394 n (1967)].

⁴⁰⁾ ^{40a)} L. H. Knox, T. Velarde, S. Berger, D. Cuadriello, P. W. Landis und A. D. Cross, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1851 (1963). – ^{40b)} J. M. Birchall, G. W. Cross und R. N. Hazeldine, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 81.

⁴¹⁾ R. A. Mitsch, *J. Org. Chem.* **33**, 1847 (1968).

⁴²⁾ D. J. Burton und D. G. Nae, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8467 (1973).

Spektren herangezogen. — IR-Spektren⁴³⁾: Wenn nicht anders vermerkt, in flüssiger Phase ohne Zusatz eines Lösungsmittels, Gerät 180 der Firma Perkin-Elmer. — Raman-Spektren⁴³⁾: Ohne Lösungsmittel in flüssiger Phase, modernisiertes⁴⁴⁾ Cary-Modell 81, Anregung mit einem Argon-Ionen-Laser (5145 Å, 500–800 mW). — Massenspektren⁴⁵⁾: Gerät CH-7 der Firma Varian MAT, 70 eV, Ionenquellentemp. 220°C, Trapstrom 100 µA. Die Spektren stellen Mittelwerte von 8 Aufnahmen dar. Die Massenzahlen hochaufgelöster Spektren wurden mit dem SM-1A-Gerät der Firma Varian MAT durch Vergleich mit Perfluorkerosin erhalten.

A. Konkurrenzexperiment

Konkurrenz zwischen 2,3-Dimethyl-2-buten und Kalium-*tert*-butylat um CF_2 : 9.0 g (80 mmol) sublimiertes⁴⁶⁾ Kalium-*tert*-butylat (mind. 97proz., acidimetrisch) suspendiert man in einem Gemisch aus 7.1 g (84 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten (> 99proz., Fa. Aldrich) und 10 ml Triäthylenglycol-dimethyläther (über Calciumhydrid destilliert) und leitet CHF_2Cl (Trocknung mit konz. Schwefelsäure) in das Gemenge, wobei die Temp. auf 60°C steigt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion zeigt die gaschromatographische Analyse (Apiezon M + Inhibitor) 4 neu entstandene Substanzen 1a–4, denen laut Massenspektrum — erhalten durch GC-MS-Kopplung — folgende Strukturen zukommen: 1,1-Difluor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (1a): MS identisch mit dem weiter unten beschriebenen. *tert*-Butyl(difluormethyl)äther (2): MS: $m/e = 109$ (92%, $(M - CH_3)^+$); 59 (100, $(M - CH_3 - CF_2)^+$); 51 (17, $(CHF_2)^+$). Ameisensäure-*tert*-butylester (3): MS: $m/e = 87$ (24%, $(M - CH_3)^+$); 59 (100, $(M - CH_3 - CO)^+$); 57 (98, $(C_3H_5O)^+$); 56 (52, $(C_3H_4O)^+$); 41 (84, $(C_3H_5)^+$); Zerfallschema mit dem einer auf anderem Wege⁴⁷⁾ hergestelltn Probe identisch. 2-Methylpropen (4): MS: $m/e = 56$ (92%, M^+); 55 (61.5, $(C_4H_7)^+$); 41 (100, $(C_3H_3)^+$); 39 (73, $(C_3H_3)^+$); identisch mit dem MS von käuflichem 2-Methylpropen.

Das Molverhältnis 1a : 2 wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale bei $\delta = 0.9$ ppm (t, 4 CH_3 von 1a, $^4J_{HF} = 2$ Hz) und bei $\delta = 6.5$ (t, CHF_2O von 2, $^2J_{HF} = 77$ Hz⁴⁸⁾) zu 1 : 20 bestimmt. Das Molverhältnis der Verbindungen 2 : 3 : 4 läßt sich gaschromatographisch aus den Peakflächen zu 20 : 6 : 6 ermitteln. Dabei wird angenommen, daß gleiche molare Mengen von 2, 3 und 4 gleiche Peakflächen verursachen. (1a erscheint im Gaschromatogramm nicht ausreichend von 2,3-Dimethyl-2-buten getrennt.)

B. Synthese von *gem*-Difluorcyclopropanen

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Laborautoklaven, gekühlt mit Aceton/Trockeneis, werden 0.3 mol Chlordifluormethan („Frigen 22“), 0.8 mol Epoxid und 0.1 mol Olefin gemischt und 2 g (7 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumchlorid⁴⁸⁾ zugegeben. Man erhitzt 6–24 h auf 100–140°C (s. Bedingungen in Tab. 1). Zur Aufarbeitung haben wir folgende Kolonnen verwendet: a) Eine Kolonne mit Drahtnetzpackung (V 4 A-Stahl, Durchmesser 30 mm, Länge 300 mm), wenn das Difluorcyclopropan unterhalb 75°C siedet; b) eine Spaltrohrkolonne (40 theoret. Böden), wenn das Difluorcyclopropan zwischen 75 und 95°C siedet und (Chlormethyl)oxiran (5b) eingesetzt wurde (Siedepunktdifferenz zu letzterem 40–20°C) und c) eine Vigreux-Kolonne (Durchmesser

⁴³⁾ Abbildung der Spektren in: Raman/IR-Atlas, Vol. 1, Herausgeber: Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, B. Schrader und W. Meier, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

⁴⁴⁾ R. Schneider, Dissertation, Univ. Dortmund 1974.

⁴⁵⁾ Der Zerfall wird diskutiert in M. Kamel, W. Kimpenhaus und W. Riepe, Org. Mass. Spektrom. 11, 79 (1976).

⁴⁶⁾ Zusammenfassung über Kalium-*tert*-butylat in der Synthese siehe D. E. Pearson und C. E. Buchler, Chem. Rev. 74, 45 (1974).

⁴⁷⁾ Dargestellt analog zu Essigsäure-*tert*-butylester: H. Henecka in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 8, S. 534, Thieme-Verlag, Stuttgart 1952.

⁴⁸⁾ Zur Reinigung vgl. l. c.¹⁶⁾; Tetra-*n*-butylammoniumchlorid mit techn. Reinheit (Fa. Fluka) ergibt nur unwesentlich schlechtere Ausbeuten.

20 mm, Länge 200 mm), wenn das Difluorcyclopropan oberhalb 120°C siedet und Äthylenoxid verwendet wurde. Die Spektren wurden von Fraktionen aufgenommen, die mittels präp. GC (5 m 1/4" Carbowax 20 M oder 3 m 1/4" Apiezon M + Inhibitor) auf einen Reinheitsgehalt von $\geq 99\%$ angereichert waren.

1. gem-Difluorcyclopropane mit Siedepunkten unterhalb 80°C

1,1-Difluor-2,2-dimethylcyclopropan (1g)

a) Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan und 2-Methylpropan: Die Fraktionierung mittels Drahtnetz-kolonne liefert eine Fraktion von Sdp. 35–45°C/760 Torr, aus der sich durch Redestillation 9.0 g (85%) 1g vom Sdp. 40–42°C/760 Torr¹²⁾ isolieren lassen, Reinheit 96% (GC, Apiezon M + Inhibitor).

b) Mit Äthylenoxid und 2-Methylpropan erhält man 4.9 g (46%) 1g vom Sdp. 41–42°C/760 Torr, Reinheit 98.5% (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR²¹⁾: $\delta = 0.95$ ppm (t, ³J_{FH} = 8.55 Hz, 2H an C-3); 1.18 (t, ⁴J_{FH} = 2.25 Hz, 2 CH₃). – ¹⁹F-NMR²¹⁾: $\delta = 139.6$ ppm (t sept., ³J_{FH} = 8.5, ⁴J_{FH} = 2.2 Hz). – MS: m/e = 106 (8%, (M – CH₃)⁺), 91 (100). – IR (gasf.) und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (1b): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Drahtnetzkolonne aufgetrennt. Zwischen 65 und 75°C gehen 10.7 g (84%) Produkt über, Reinheit 96% (GC, Apiezon M + Inhibitor). Nach Redestillation über eine Spaltrohrkolonne (40 theoret. Böden, Rücklaufverh. 1:30) Ausb. 9.4 g (74%), Sdp. 72–73°C/760 Torr⁴²⁾, Reinheit 98.5% (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR: identisch mit dem in Lit.^{14,42)}. – ¹⁹F-NMR⁴²⁾: $\delta = 140.0$ ppm (d, ²J_{FF} = 152.6 Hz, 1F cis⁴⁹⁾ zu H); 151.9 (d, ²J_{FF} = 152.6 Hz, 1F trans⁴⁹⁾ zu H). – MS: m/e = 120 (12%, M⁺), 105 (100, (M – CH₃)⁺). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

1,1-Difluor-2-vinylcyclopropan (1m): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan und 1,3-Butadien (dieses mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt). Nach Fraktionieren über eine Kolonne mit Drahtnetzpackung Ausb. 5.8 g (56%), Sdp. 51–52°C/760 Torr, Reinheit 97% (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR: identisch mit dem in Lit.²¹⁾. – ¹⁹F-NMR²¹⁾: $\delta = 142.2$ ppm (d eines m, ²J_{FF} = 157 Hz, Halbwertsbreite des Multipletts ca. 25 Hz, 1F cis⁴⁹⁾ zu Vinyl); 128.9 (d eines m, ²J_{FF} = 157 Hz, Halbwertsbreite des Multipletts ca. 20 Hz, 1F trans⁴⁹⁾ zu Vinyl). – MS: m/e = 104 (74%, M⁺), 103 (57, (M – 1)⁺), 39 (100, (C₃H₃)⁺). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

cis-1,1-Difluor-2,3-dimethylcyclopropan (1h): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan. Isolierung mit Hilfe einer Kolonne mit Drahtnetzpackung, Ausb. 5.7 g (54%), Sdp. 55–56°C/760 Torr, Reinheit 96% (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR: identisch mit dem in Lit.²¹⁾. – ¹⁹F-NMR²¹⁾: $\delta = 157.1$ ppm (d, ²J_{FF} = 157.4 Hz, 1F cis⁴⁹⁾ zu 2 CH₃), 127.7 (d, ²J_{FF} = 157.4 Hz, 1F cis⁴⁹⁾ zu 2 H). – MS: m/e = 106 (10%, M⁺), 91 (100, (M – CH₃)⁺). – IR (gasf.) und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

trans-1,1-Difluor-2,3-dimethylcyclopropan (1k): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan. Aufarbeitung wie vorstehend, Ausb. 5.2 g (49%), Sdp. 44–46°C/760 Torr, Reinheit 94% (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR und ¹⁹F-NMR: identisch mit denen in Lit.²¹⁾. – MS: m/e = 106 (20%, M⁺), 91 (100, (M – CH₃)⁺). – IR (gasf.) und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

cis-2-Äthyl-1,1-difluor-3-methylcyclopropan (1i): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan. Isolierung mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne (ca. 40 theoret. Böden, Rücklauf $\approx 1:50$), Ausb. 5.9 g (49%), Sdp. 79°C/760 Torr, Reinheit 98% (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR: $\delta = 1.75$ –0.85 ppm (m). – ¹⁹F-NMR: $\delta = 157.2$ ppm (d, ²J_{FF} = 156 Hz, 1F cis⁴⁹⁾ zu 2 Alkyl), 126.6 (d, ²J_{FF} =

⁴⁹⁾ Zuordnung der ¹⁹F-NMR-Signale entsprechend Überlegungen von R. A. Moss und R. Gerste, Tetrahedron 23, 2549 (1967).

156 Hz, 1 F *trans*⁴⁹) zu 2 Alkyl). – MS: $m/e = 120$ (7%, M⁺), 105 (11, (M – CH₃)⁺), 91 (100, (M – C₂H₅)⁺). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³).

C₆H₁₀F₂ (120.1) Ber. C 60.0 H 8.39 Gef. C 61.0 H 8.61

1,1-Difluor-2-methyl-2-vinylcyclopropan (1d): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan und 2-Methyl-1,3-butadien (dieses mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt). Nach Destillation über eine Drahtnetzkolonne (30 cm) Ausb. 10.1 g (85%), Reinheit 92% (Apiezon M + Inhibitor), Sdp. 65°C/760 Torr. Redestillation über eine Spaltrohrkolonne (ca. 40 theor. Böden, Rücklauf ≈ 1:40) erbringt 6.0 g (51%), von 98proz. Reinheit (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR: δ = 5.8 ppm (ddt, ³J_{HH,cis} = 9, ³J_{HH,trans} = 18.5, ⁴J_{FH,cis} ≈ ⁴J_{FH,trans} = 1.5 Hz, 1 olefin. H geminal zu Cyclopropyl), 5.17 (dd, ³J_{HH,trans} = 18.5, ²J_{HH} = 2 Hz, 1 olefin. H *cis* zu Cyclopropyl), 5.18 (dd, ³J_{HH,cis} = 9, ²J_{HH} = 2 Hz, 1 olefin. H *trans* zu Cyclopropyl), 1.35 (t, ⁴J_{FH,cis} ≈ 2.4 Hz, CH₃), 1.33 (ddd, ³J_{FH,cis} = 10.2, ³J_{FH,trans} ≈ ²J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H *cis* zu Vinyl), 1.20 (ddd, ³J_{FH,cis} = 10.2, ³J_{FH,trans} ≈ ²J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H *trans* zu Vinyl). – ¹⁹F-NMR: AB-System zentriert bei δ = 137.1 ppm (²J_{FF} = 156 Hz, 2F). – MS: $m/e = 118$ (21%, M⁺), 103 (100, (M – CH₃)⁺). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³).

1,1-Difluor-2-methoxycyclopropan (1l): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan. Nach Destillation durch eine Drahtnetzkolonne (30 cm) Ausb. 5.6 g (52%), Sdp. 64–65°C/760 Torr, Reinheit 93% (GC, Apiezon M + Inhibitor). – ¹H-NMR: δ = 3.40 ppm (s, CH₃O), 3.54 (dddd, ³J_{FH,cis} = 11, ³J_{FH,trans} = 2.6, ³J_{HH,cis} = 8.2, ³J_{HH,trans} = 5.2 Hz, 1 H gem. zu CH₃O), 1.10–1.70 (m, 2H). – ¹⁹F-NMR: δ = 130 ppm (dddd, ²J_{FF} = 165, ³J_{FH,cis} = 11, ³J_{FH,cis} = 14.5, ³J_{FH,trans} = 6. Hz, 1 F *trans*⁴⁹) zu CH₃O), 149 (dddd, ²J_{FF} = 165, ³J_{FH,cis} = 16, ³J_{FH,trans} = 7, ³J_{FH,trans} = 2.5 Hz, 1 F *cis*⁴⁹) zu CH₃O). – MS: $m/e = 108$ (29%, M⁺), 107 (63, M – H)⁺, 77 (100, M – H – CH₂O)⁺). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³).

C₄H₆F₂O Ber. 108.0387 Gef. 108.0386 (MS)

1,1-Difluor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (1a): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan. Nach Destillation mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne (40 theor. Böden, Rücklaufverhältnis 1:100) Ausb. 9.65 g (72%), Sdp. 92–93°C/760 Torr, Reinheit 98% (GC, Apiezon M + Inhibitor). Bei einem Rücklaufverhältnis von 1:20 lassen sich 11.2 g (84%) **1a** von 95proz. Reinheit auffangen⁵⁰). – ¹H-NMR: identisch mit dem in Lit.⁵¹). – ¹⁹F-NMR: δ = 149 ppm (s, 2F). – MS: $m/e = 134$ (14%, M⁺); 119 (100, (M – CH₃)⁺). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³).

II. gem-Difluorcyclopropane mit Siedepunkten zwischen 80 und 120°C

1,1-Difluor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (1a): Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan: Das Reaktionsgemisch wird zu 100 ml einer auf 70°C erwärmten, gesätt. wäbr. Lösung von Natriumhydrogensulfid getropft (Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und Intensivkühler!). Man erzeugt durch heftiges Rühren eine Emulsion beider und steigert die Temp. innerhalb von 60 min auf ca. 90°C. Aufnehmen in Tetralin, Waschen mit Wasser, Trocknen über CaCl₂ und Destillation liefert 11.0 g (82%) **1a** von 96proz. Reinheit.

1,1-Difluor-2-methoxy-2-methylcyclopropan (1c)

a) Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan und Isopropenylmethylether⁵²): Aufarbeitung wie vorstehend ergibt 8.9 g (73%), Sdp. 80°C/760 Torr, Reinheit 93% (GC, Apiezon M + Inhibitor).

b) Mit Äthylenoxid: Man destilliert durch eine Vigreux-Kolonne (20 cm) und isoliert 28.6 g einer Fraktion vom Sdp. 78–90°C/760 Torr, welche laut GC zu ca. 40% aus **1c** und zu ca. 60%

⁵⁰) Eine durch präp. GC (Apiezon M + Inhibitor) gereinigte Probe erreichte eine Reinheit von 98.5%, ein höherer Reinheitsgrad konnte trotz wiederholter Schnitte nicht erreicht werden; wir vermuten geringfügige Zersetzung im WLD-Detektor.

⁵¹) W. Carpenter, A. Haymaker und D. W. Moore, J. Org. Chem. 31, 789 (1966).

⁵²) M. S. Newman und M. C. Van der Zwan, J. Org. Chem. 38, 2910 (1973).

aus (2-Chloräthyl)(difluormethyl)äther besteht. Bei der Fraktionierung dieses Gemisches durch eine Spaltrohrkolonne trat Zersetzung unter Bildung von Fluorwasserstoff ein.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.37$ ppm (s, CH_3O), 1.45 (dd, $^4J_{\text{FH}} = 1.8$ und 2.9 Hz, CH_3), 1.43 (ddd, $^3J_{\text{FH,cis}} = 15.5$, $^3J_{\text{FH,trans}} = 5.5$, $^2J_{\text{HH}} = 9$, $^4J_{\text{HH,trans}} \approx 0.5$ Hz, 1 H *cis* zu CH_3O), 1.12 (ddd, $^3J_{\text{FH,cis}} = 13.5$, $^3J_{\text{FH,trans}} = 6$, $^2J_{\text{HH}} = 9$ Hz, 1 H *trans* zu CH_3O). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 135.8$ ppm (dddq, $^2J_{\text{FF}} = 159$, $^3J_{\text{FH,cis}} = 14.2$, $^3J_{\text{FH,trans}} = 5.5$, $^4J_{\text{FH}} = 1.8$ Hz, 1 F *trans* zu CH_3O), 144.9 (dddq, $^2J_{\text{FF}} = 159$, $^3J_{\text{FH,cis}} = 16.1$, $^3J_{\text{FH,trans}} = 6.1$, $^4J_{\text{FH}} = 2.9$ Hz, 1 F *cis* zu CH_3O). – MS: $m/e = 122$ (27%, M^+), 107 (67, $\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$, 43 (100). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_2\text{O}$ (122.1) Ber. C 49.2 H 6.60 Gef. C 49.2 H 6.65

III. gem-Difluorcyclopropane mit Siedepunkten oberhalb 120°C

1,1-Difluor-2-phenylcyclopropan (1n)

a) Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan: Man fügt zu den Ausgangsverbindungen eine Spatelspitze Hydrochinon, erhitzt und fraktioniert mit einer Vigreux-Kolonne (30 cm), wobei 12.5 g (69%) **1n** vom Sdp. $55\text{--}65^\circ\text{C}/25$ Torr von 85proz. Reinheit (GC, Apiezon M + Inhibitor) anfallen. Aufnehmen in Pentan, Schütteln mit Bromwasser, anschließend mit wenig 40proz. Kalilauge, dann mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Redestillieren führt zu 7.5 g (48%) **1n** von 94proz. Reinheit (GC, Apiezon M + Inhibitor).

b) Mit Äthylenoxid: Das Reaktionsprodukt wird bei $30^\circ\text{C}/30$ Torr von flüchtigen Bestandteilen befreit, im gleichen Volumen n-Pentan aufgenommen und die Lösung dreimal mit Wasser geschüttelt. Bei Fraktionierung der organischen Phase i. Vak. mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne (40 theor. Böden, Rücklaufverhältnis 1 : 30) destillieren 10.2 g (66%) **1n**, Sdp. $64\text{--}66^\circ\text{C}/25$ Torr, Reinheit 97% (GC, Apiezon M + Inhibitor).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.26$ ppm (s, 5 arom. H); 2.68 (ddd, $^3J_{\text{FH,cis}} = 13.5$, $^3J_{\text{FH,trans}} \approx 0$, $^3J_{\text{HH,cis}} = 11.0$, $^3J_{\text{HH,trans}} = 8.5$ Hz, 1 H gem. zu C_6H_5); 1.2–2.1 (m, 2 H). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 125.8$ ppm (dddd, $^2J_{\text{FF}} = 152.5$, $^3J_{\text{FH,cis}} = 11.7$ und 13.4, $^3J_{\text{FH,trans}} = 5.1$ Hz, 1 F *trans* zu C_6H_5), 142.5 (dddd, $^2J_{\text{FF}} = 152.5$, $^3J_{\text{FH,cis}} = 11.9$, $^3J_{\text{FH,trans}} = 6.2$ und ≈ 0 Hz, 1 F *cis* zu C_6H_5). – MS: $m/e = 154$ (100%, M^+), 153 (61, $(\text{M} - \text{H})^+$). – IR^{37b)} und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

1,1-Difluor-2-methyl-2-phenylcyclopropan (1f)

a) Mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan: Man erhält ein Reaktionsgemisch, welches nach Schütteln mit dem dritten Volumenteil 40proz. Natronlauge und anschließendem Waschen mit Wasser und Trocknen mit MgSO_4 von tiefsiedendem Epichlorhydrin beim Sdp. $40^\circ\text{C}/40$ Torr (bzw. Sdp. $30^\circ\text{C}/13$ Torr) befreit wird. Zweimaliges Destillieren des Rückstandes mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne (30 cm) liefert 12.0 g (71%) **1f** vom Sdp. $68^\circ\text{C}/13$ Torr. Reinheit 92% (Apiezon M + Inhibitor).

b) Mit Äthylenoxid: Das Reaktionsgemisch wird durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne (30 cm) beim Sdp. $70^\circ\text{C}/80$ Torr von (2-Chloräthyl)(difluormethyl)äther und Chloräthanol befreit. Die Fraktion vom Sdp. $60\text{--}70^\circ\text{C}/11$ Torr [14.7 g (92%) **1f**; Reinheit 94% laut GC, Apiezon M + Inhibitor] wird erneut fraktioniert. Beim Sdp. $63^\circ\text{C}/11$ Torr gehen 12.8 g (76%) **1f** über, Reinheit 97.5% (GC, wie vorstehend).

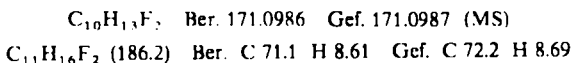
$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.35$ ppm (s, 5 arom. H), 1.52 (dd, $^4J_{\text{HF}} = 2.7$ und 1.9 Hz, CH_3), 1.62 (ddd, $^3J_{\text{FH,cis}} = 13$, $^3J_{\text{FH,trans}} = 4.5$, $^2J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H *cis* zu C_6H_5), 1.32 (ddd, $^3J_{\text{FH,cis}} = 11.5$, $^3J_{\text{FH,trans}} = 5$, $^2J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H *trans* zu C_6H_5). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 132.4$ ppm (d, $^2J_{\text{FF}} = 149$ Hz, 1 F *cis*)⁴⁹⁾ zu C_6H_5), 137.5 (d, $^2J_{\text{FF}} = 149$ Hz, 1 F *trans*)⁴⁹⁾ zu C_6H_5). – MS: $m/e = 168$ (78%, M^+), 153 (100, $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$). – IR und Raman: vgl. Lit.⁴³⁾.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_2$ Ber. 168.0752 Gef. 168.0751 (MS)

1,1-Difluor-2,2-diphenylcyclopropan (1e): Mit Äthylenoxid. Das Produktgemisch wird i. Vak. (this Sdp. $80^\circ\text{C}/13$ Torr) von niedrigsiedenden Bestandteilen befreit und i. Hochvak. fraktioniert.

Beim Sdp. 90–91 °C/0.1 Torr destillieren 19.7 g (85 %) **1e**, Reinheit 98 % (GC, Apiezon M + Inhibitor, Lösung in Aceton). Analysendaten nach zweimaliger Umkristallisation aus n-Pentan: ¹H-NMR: identisch mit dem in Lit.¹⁴⁾. – ¹⁹F-NMR: δ = 129.8 ppm (t, ³J_{FH,cis} = ³J_{FH,trans} = 12 Hz, 2F). – MS: identisch mit dem in Lit.¹⁴⁾. – IR (CsJ-Preßling) und Raman (kristallin): vgl. Lit.⁴³⁾.

2,2-Difluor-7,7-dimethylspiro[cyclopropan-1,2'-norpinan] (**1o**)⁵³⁾: Mit Äthylenoxid. Destillation über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm) liefert 14.7 g (79 %) **1o** vom Sdp. 43 °C/4 Torr, Reinheit 94 % (GC, Apiezon M + Inhibitor). Redestillation über eine Spaltrohrkolonne führt zu 12.9 g (69 %) **1o**, Reinheit 98.5 % (GC wie oben). – ¹H-NMR: δ = 2.4–1.3 ppm (m, 8 H); 1.15 (s, CH₃); 0.85 (s, CH₃); 0.9 (dd, ³J_{FH,cis} = 10.5, ³J_{FH,trans} = 7.5 Hz, 2 isochrome H des Cyclopropanringes). – ¹⁹F-NMR: δ = 137.7 und 140.2 ppm (AB-System, ²J_{FF} = 158.7 Hz). – MS: m/e = 186 (1 %, M⁺), 171 (15. (M – CH₃)⁺), 79 (100). – Mol.-Massenbestimmung des (M – CH₃)⁺-Peaks:



C. Einfluß verschiedener Reaktionsparameter

Der Umsatz von 2-Methyl-2-buten zu 1,1-Difluor-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1b**) läßt sich gaschromatographisch (Apiezon M + Inhibitor, 10–20 ml He/min, T = 50 °C) anhand der Signalfächen verfolgen. Der zunächst ermittelte Umsatz U_F

$$U_F (\%) = \frac{F_{\text{Cycl}}}{F_{\text{Alken}} + F_{\text{Cycl}}} \cdot 100 (\%)$$

(F_{Cycl} = Signalfäche der Cyclopropanverbindung, F_{Alken} = Signalfäche des Alkens) kann mit Hilfe eines Eichfaktors f in U_M (Umsatz in Mol. %) umgerechnet werden.

$$U_M (\text{Mol. } \%) = \frac{F_{\text{Cycl}}}{F_{\text{Cycl}} + fF_{\text{Alken}}} \cdot 100 = \frac{U_F}{f - (f - 1) \frac{U_F}{100}}$$

Der Eichfaktor f wird aus dem Verhältnis der Signalfächen einer äquimolekularen Mischung aus 2-Methyl-2-buten und **1b** zu

$$f = \frac{F_{0,\text{Cycl}}}{F_{0,\text{Alken}}} = 1.30$$

bestimmt. ($F_{0,\text{Cycl}}$ = Signalfäche der Cyclopropanverbindung im Eichgemisch, $F_{0,\text{Alken}}$ = Signalfäche des Alkens im Eichgemisch.)

Der Umsatz U_M von 2-Methyl-2-buten zu **1b** wurde bestimmt in Abhängigkeit von a) den Reaktionsbedingungen T und t (Ergebnisse in Tab. 2), b) der Konzentration der Halogenid-Ionen (Ergebnisse in Abb. 1), c) verschiedenen Epoxiden (Ergebnisse in Tab. 3) und d) zugefügtem Alkohol (Ergebnisse in Tab. 4). Allein bei der Reaktion verschiedener Alkene zu den Cyclopropanen **1a**–**1n** (Tab. 1) haben wir den Reaktionsablauf mit Hilfe des Umsatzes U_F bestimmt.

D. Nebenprodukte

Eine Mischung von 26 g (0.30 mol) Chlordifluormethan, 74 g (0.80 mol) (Chlormethyl)oxiran (**5b**) und 10 g (36 mmol) Tetra-n-butylammoniumchlorid enthält nach 12 h bei 140 °C in einem Stahlautoklaven laut GC-Analyse (Apiezon M + Inhibitor, Einspritzblock 190 °C) die folgenden 9 Reaktionsprodukte.

⁵³⁾ Von den beiden möglichen Stereoisomeren ist im GC, ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektrum nur eines zu erkennen.

Fluoroform und Kohlenmonoxid: Die bei -80°C nicht kondensierbaren, gasförmigen Bestandteile zeigen – im Gemisch analysiert – ein IR-Spektrum (Gasküvette, $d = 10\text{ cm}$, CsJ-Fenster), das auf Kohlenmonoxid (2150 cm^{-1} , Doppelbande⁵⁴⁾) und Fluoroform ($3035, 2710, 2520, 2280, 1835, 1375, 1140, 695$ und 510 cm^{-1} ; gleiche Frequenzen liefert käuflisches CHF_3) hinweist.

Nach dem Verdampfen der gasförmigen Bestandteile werden die anderen Reaktionsprodukte durch präp. GC ($1/4^{\circ}$ Apiezon M + Inhibitor) isoliert und identifiziert oder mit Hilfe der GC an ihrer Retentionszeit erkannt. Die Verbindungen sind im folgenden nach zunehmender relativer Retention⁵⁵⁾ r zu Epichlorhydrin als Standard geordnet.

(2-Chlorallyl)(difluormethyl)äther (12): $r = 0.74$, Reinheit 98%, Sdp. $88^{\circ}\text{C}/760\text{ Torr}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.34\text{ ppm}$ (t, $^2J_{\text{FH}} = 74.5\text{ Hz}$, CF_2H), $4.42\text{ (m, Halbwertsbreite } 3.5\text{ Hz, CH}_2\text{O)}$, $5.62\text{ [m, } ^2J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz, (aus } ^1\text{H-(CH}_2\text{O)-Doppelresonanz, } ^4J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz, HC = trans}^{56})\text{ zu CH}_2\text{O}]$, $5.52\text{ (m, } ^2J_{\text{HH}} = 2, ^4J_{\text{HH}} = 1\text{ Hz, HC = cis}^{56})\text{ zu CH}_2\text{O)}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 136.3\text{ ppm}$ ($=\text{CCl}$), $116.6\text{ (t, } ^1J_{\text{FC}} = 261\text{ Hz, CHF}_2)$, $115.1\text{ (=CH}_2)$, $66.1\text{ (t, } ^3J_{\text{FC}} = 5\text{ Hz, CH}_2\text{O)}$. – MS (für Chlorisotop ^{35}Cl): $m/e = 142$ (27%, M^+), 107 (89, $(\text{M} - \text{Cl})^+$), 94 (28, $(\text{M} - \text{HFCO})^+$), 92 (15, $(\text{M} - \text{CF}_2)^+$), 81 (21, $(\text{M} - \text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_2)^+$), 75 (38, $(\text{M} - \text{OCF}_2\text{H})^+$), 57 (100, $(\text{M} - \text{Cl} - \text{CF}_2)^+$), 51 (81, $(\text{CF}_2\text{H})^+$), 39 (72, $(\text{C}_3\text{H}_3)^+$). – IR: $1642\text{ (vC=C) cm}^{-1}$.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClF}_2\text{O}$ Ber. 141.9997 Gef. 141.9993 (MS)

(2-Chlor-1-methylenäthyl)(difluormethyl)äther (9): $r = 0.86$, Reinheit 97%, Sdp. $94^{\circ}\text{C}/760\text{ Torr}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.49\text{ ppm}$ (t, $^2J_{\text{FH}} = 74.5\text{ Hz}$, CF_2H), $4.05\text{ (s, CH}_2\text{Cl)}$, $4.88\text{ [m, } ^2J_{\text{HH}} = 3\text{ Hz (aus } ^1\text{H-(CH}_2\text{Cl)-Doppelresonanz, } ^4J_{\text{HH}} = 1\text{ Hz, HC = cis}^{56})\text{ zu OCF}_2\text{H}]$, $4.78\text{ (dt, } ^2J_{\text{HH}} = 3, ^4J_{\text{HH}} = 1\text{ Hz, HC = trans}^{56})\text{ zu OCF}_2\text{H)}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 153.0\text{ ppm}$ ($=\text{CO}$), $116.2\text{ (t, } ^1J_{\text{FC}} = 258\text{ Hz, CHF}_2)$, $97.2\text{ (H}_2\text{C=)}$, $44.0\text{ (CH}_2\text{Cl)}$. – MS (für Chlorisotop ^{35}Cl): $m/e = 142$ (42%, M^+), 107 (48, $(\text{M} - \text{Cl})^+$), 92 (100, $(\text{M} - \text{CF}_2)^+$), 75 (37, $(\text{M} - \text{OCF}_2\text{H})^+$), 51 (79, $(\text{CHF}_2)^+$), 39 (70, $(\text{C}_3\text{H}_3)^+$). – IR: 1660 cm^{-1} (vC=C).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClF}_2\text{O}$ Ber. 141.9997 Gef. 142.0006 (MS)

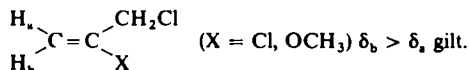
2-Chlor-2-propen-1-ol (11): $r = 1.05$, Reinheit 98%, Sdp. $138^{\circ}\text{C}/760\text{ Torr}$ (Lit.⁵⁷⁾ $138 - 140^{\circ}\text{C}/760\text{ Torr}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.14\text{ ppm}$ (s, OH), $4.18\text{ (t, } ^4J_{\text{HH}} = 0.7, ^4J_{\text{HH}} = 1.5\text{ Hz, CH}_2\text{O)}$, $5.37\text{ (dt, } ^2J_{\text{HH}} = 1.5, ^4J_{\text{HH}} = 0.7\text{ Hz, HC = trans}^{56,58})\text{ zu Cl)}$, $5.50\text{ (dt, } ^2J_{\text{HH}} = 1.5, ^4J_{\text{HH}} = 1.5\text{ Hz, HC = cis}^{56,58})\text{ zu Cl)}$. – MS (35 eV, für Chlorisotop ^{35}Cl): $m/e = 92$ (32%, M^+), 57 (100, $(\text{M} - \text{Cl})^+$).

1-Chlor-3-fluor-2-propanol: $r = 1.08$, durch präp. GC nicht quantitativ von 11 zu trennen, Analyse durch Vergleich der Retentionszeit und des MS mit einer auf anderem Wege synthetisierten Probe⁵⁹⁾. – MS (mit Hilfe der GC-MS-Kopplung, für Chlorisotop ^{35}Cl): $m/e = 79$ (99%, $(\text{M} - \text{CH}_2\text{F})^+$), 63 (99, $(\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl})^+$), 43 (100, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^+$).

⁵⁴⁾ R. H. Piersen, A. N. Fletscher und C. Gantz, Anal. Chem. **28**, 1218 (1956).

⁵⁵⁾ E. Leibnitz und H. G. Struppe, Handbuch der Gaschromatographie, S. 64, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

⁵⁶⁾ Die Zuordnung basiert auf Untersuchungen von C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta **49**, 164 (1966), wonach in Verbindungen vom Typ



⁵⁷⁾ R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, C 460, The Chemical Rubber Co., 52nd Ed., Cleveland 1971.

⁵⁸⁾ Vgl. jedoch F. A. Bovey, NMR Data Tables for Organic Compounds, Vol. 1, Cpd. No. 234, Interscience Publishers, New York 1967.

⁵⁹⁾ Dargestellt aus (Fluormethyl)oxiran und konz. Salzsäure entsprechend der Darstellung von 1-Brom-3-chlor-2-propanol²⁾.

[2-Chlor-1-(chlormethyl)äthyl](difluormethyl)äther (**8**): $r = 1.31$, Reinheit 97%, Sdp. ca. $140^{\circ}\text{C}/760$ Torr (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.88$ ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 2 CH_2Cl), 4.60 (p, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, CH), 6.38 (t, $^2J_{\text{FH}} = 74$ Hz, CHF_2). – MS (für Chlorisotop ^{35}Cl): $m/e = 129$ (100%, $(\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl})^+$), 51 (55, $(\text{CHF}_2)^+$).

1,3-Dichlor-2-propanol (**7a**), $r = 1.48$, und 2,3-Dichlor-1-propanol (**7b**), $r = 1.55$, wurden durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen käuflicher Proben identifiziert.

E. Isomerisierung $7a \rightleftharpoons 7b$ durch (Chlormethyl)oxiran (**5b**) und Chlorid-Ionen

Ein Gemisch aus 13,6 g (0.105 mol) **7a**, 13,6 g (0.105 mol) **7b**, 59,0 g (0.638 mol) **5b** und 2,0 g (7,2 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumchlorid zeigt nach 12 h bei 100°C laut GC (Apiezon M + Inhibitor) ein Molverhältnis von **7a**:**7b** = 2,87:1,00. Weiteres Erhitzen – 24 h auf 100°C – verursacht keine Veränderung der Molverhältnisse.

F. Polymerisation von Äthylenoxid

a) In Dichlormethan: 10 g (0,23 mol) Äthylenoxid und 3,0 g (11 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumchlorid in 10 ml Dichlormethan werden in einem Stahlautoklaven 24 h auf 100°C erhitzt. Man destilliert die flüchtigen Bestandteile ab und erhitzt den Rückstand auf 150°C , wobei sich das Salz zersetzt und 1,2 g (60%) Tri-*n*-butylamin, Sdp. $57 - 63^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, übergehen, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit dem einer käuflichen Probe ist. Der Destillationsrückstand (**13**) ist wasserlöslich und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) nur ein Singulett bei $\delta = 3.7$ ppm (Halbwertsbreite 2 Hz). Ausb. 3,0 g (30%).

b) In Chloroform: Reaktionsbedingungen wie vorstehend. Beim Sdp. $40 - 50^{\circ}\text{C}/13$ Torr destillieren 4 g 2-Chloräthanol und beim Sdp. $110 - 125^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr 3,5 g eines Gemisches, das sich in 2 Phasen trennt, wobei die obere Tri-*n*-butylamin und die untere u. a. Orthoameisensäure-tris(2-chloräthylester)¹²⁾ darstellt. Der Destillationsrückstand wiegt 0,4 g, sein NMR-Spektrum zeigt kein Signal bei $\delta = 3.7$ ppm.

[493/75]