

Darstellung, Ringöffnungsreaktionen und Halogen/Lithium-Austausch von 1-Brom-1-fluorcyclopropanen

Christian Müller, Fritz Stier und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 29. Juni 1976

Die Darstellung der Bromfluorcyclopropane **1–7** wird beschrieben. Ringöffnungsreaktionen mit Silberacetat, Natriummalonester und -phenolat ergeben die Fluoroderivate **9–12**. Mit Phenyl- bzw. Methyllithium werden aus **5** neben Phenylallen (**13**) die Acetylene **14a** und **b** erhalten. Selektiver Brom/Lithium-Austausch von **8**, **5** und **6** unterhalb -105°C ergibt nach Carboxylierung und Veresterung die Fluorcyclopropancarbonsäureester **17**, **19** und **21**. Bei -90 bis -100°C werden komplexe Gemische erhalten. Die in die jeweiligen Isomeren **a** und **b** getrennten **5**, **6**, **15**, **19** und **21** werden durch eingehende Untersuchung ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zugeordnet, wobei besonders die vicinalen H-F-Kopplungskonstanten charakteristisch von den anderen Substituenten am Cyclopropan abhängen.

Synthesis, Ring Cleavage Reactions, and Halogen/Lithium Exchange of 1-Bromo-1-fluorocyclopropanes

The synthesis of the bromofluorocyclopropanes **1–7** is described. Ring cleavage reactions with silver acetate, sodium malonate and phenolate yield the fluorine derivatives **9–12**. With phenyl- or methyllithium the acetylenes **14a, b** besides phenylallene (**13**) are obtained from **5**. Selective bromine/lithium exchange of **8**, **5**, and **6** below -105°C with subsequent carboxylation and esterification affords the fluorocyclopropanecarboxylic esters **17**, **19**, and **21**. At -90 to -100°C complex mixtures are obtained. **5**, **6**, **15**, **19**, and **21**, separated as the isomers **a** and **b**, are assigned by detailed investigation of their $^1\text{H n. m. r.}$ spectra. Particularly, the vicinal H-F coupling constants characteristically depend on the various cyclopropane substituents.

Vor fünf Jahren beschrieben wir, daß die *Makosza*-Methode auch zur Herstellung von 1-Brom-1-fluorcyclopropanen gut geeignet ist¹⁾. Ausgehend von der Darstellung der 1-Fluor-1-iodcyclopropane²⁾ aus dem kostbaren Fluordiiodmethan haben wir versucht, die Ausbeute an derartigen Dihalogencyclopropanen weiter zu erhöhen. Der naheliegende Gedanke, das jeweilige Olefin im Überschuß einzusetzen, zumindest dann, wenn es sich um ein billiges handelt, scheitert in der Praxis völlig, weil die organische Phase dann so unpolar wird, daß kein Phasentransfer mehr stattfindet. Wenn man dagegen den umgekehrten Weg geht und die organische Phase mit einem mit Wasser nicht mischbaren, aber ausreichend polaren Lösungsmittel verdünnt, werden die Ausbeuten beträchtlich erhöht. Von allen untersuchten Lösungsmitteln fanden wir Methylchlorid³⁾ als das am besten geeignete. So haben wir aus dem jeweiligen Olefin, Dibromfluormethan und Benzyl-


¹⁾ P. Weyerstahl, G. Blume und Ch. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3869.

²⁾ P. Weyerstahl, R. Mathias und G. Blume, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 611.

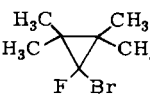
³⁾ R. Mathias und P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* **86**, 42 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 132 (1974).

triethylammoniumchlorid die 1-Brom-1-fluorocyclopropane 1–7 in Ausbeuten um 80% (1 nur 51%) dargestellt. Synthese und Eigenschaften von 8 haben wir schon beschrieben⁴⁾, 5 und 6 konnten durch präparative Gaschromatographie (präp. GC) in die beiden Isomeren aufgetrennt werden.

	R ¹	R ²
1	(CH ₃) ₃ C	H
2	CH ₃	CH ₃
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4	H ₂ C=(CH ₃)C	CH ₃
5	C ₆ H ₅	H
6	C ₆ H ₅	ClH ₃
7	C ₆ H ₅ O	H



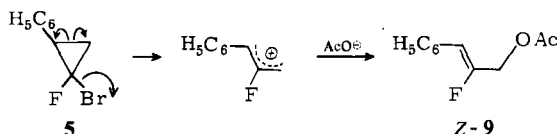
1-7



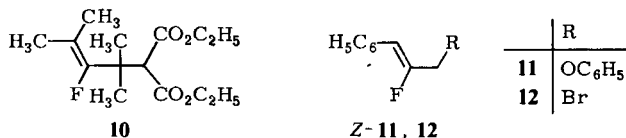
8

Ringöffnungsreaktionen

Im Gegensatz zu den Friedel-Crafts-Reaktionen der 1-Brom-1-fluorocyclopropane⁴⁾ war zu erwarten, daß bei Reaktionen, bei denen ein Halogen-Anion nucleofug austritt, das Bromatom bevorzugt reagieren wird. Wir beobachteten, daß alle Reaktionen wesentlich träger und mit schlechteren Ausbeuten abliefen verglichen mit den 1,1-Dibromcyclopropanen. So gelingt die Ag⁺-induzierte Solvolyse⁵⁾ von 5 erst bei 60°C und ergibt nach 4 h 15% 9, wobei vermutlich nur das F/C₆H₅-cis-Isomere reagiert, da 9 einheitlich Z-konfiguriert ist, wie der Mechanismus dies erfordert⁶⁾.



Die bemerkenswerte Reaktionsträgheit der 1-Brom-1-fluorocyclopropane zeigt sich auch darin, daß 5 mit KCN in DMSO weder nach fünftägigem Rühren bei 20°C, noch bei dreistündigem Erwärmen auf 50°C reagiert. Ebenso wenig ließen sich 5 bzw. 8 mit NaNH₂ in Benzol oder Kalium-ethylxanthogenat in Methanol zur Reaktion bringen. Mit Natriummalonester in Ethanol reagiert 8 erst nach längerem Erhitzen unter Rückfluß zu 10 und 5 mit Natriumphenolat unter gleichen Bedingungen zu 11 neben wenig 12.



Auch im Falle von 11 und 12 handelt es sich ausschließlich um die Z-konfigurierten Derivate.

Auch Kupferdimethylolithium gab mit 5 im Gegensatz zur Umsetzung mit Dibromcyclopropanen⁷⁾ weder bei –20 noch bei 0°C Reaktionsprodukte. Ebenso wenig reagierte

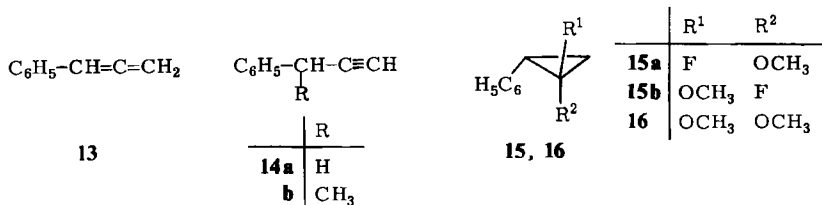
⁴⁾ Ch. Müller und P. Weyerstahl, *Tetrahedron* **31**, 1787 (1975).

⁵⁾ S. R. Sandler, *J. Org. Chem.* **32**, 3876 (1967).

⁶⁾ C. D. DePuy, L. G. Schnack und J. W. Hausser, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3343 (1966).

⁷⁾ E. J. Corey und G. H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3911 (1967).

Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von FeCl_3 bzw. Li_2CuCl_4 ⁸⁾ bei 0°C mit **5**. Die bekannte Umsetzung der Dibromcyclopropane mit Phenyl- bzw. Methyllithium, die bei ausreichend tiefen Temperaturen in sehr guten Ausbeuten Allene ergibt⁹⁾, gelingt auch mit **5**, wenngleich in modifizierter Form. Durch die notwendige höhere Reaktionstemperatur tritt teilweise Isomerisierung zum Acetylen ein, so daß mit Phenyllithium neben dem erwarteten **13** (65%) noch 25% **14a** erhalten werden. Mit Methyllithium wird entstandenes **14a** metalliert und durch vorhandenes Methylbromid zu **14b** alkyliert.



Reaktion von **5** und **6** mit KOH in Methanol

Während aus 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan mit KOH in Methanol lediglich das Acetal **16** erhalten wurde¹⁰⁾, werden aus **5** unter den gleichen Bedingungen 30% Fluorether **15** (**a** : **b** etwa 1 : 1, durch präp. GC trennbar) und 50% **16** isoliert. Der von *Shields*¹⁰⁾ postulierte Eliminierungs-Additions-Mechanismus über ein intermediäres Cyclopropen wird dadurch gestützt, daß **6**, dem das leicht ablösbare benzyliche Proton fehlt, auch nach 10facher Reaktionszeit gegenüber **5** unverändert ist.

Halogen/Lithium-Austausch und Carboxylierung

Brom/Lithium-Austausch unterhalb -100°C und Carboxylierung der 1-Brom-1-lithiocyclopropane zu 1-Brom-1-cyclopropancarbonsäure ist mit einigen 1,1-Dibromcyclopropanen durchgeführt worden¹¹⁾. Uns interessierte die Frage, ob ein selektiver Brom/Lithium-Austausch bei 1-Brom-1-fluorcyclopropanen stattfindet oder ob Gemische erhalten werden. Japanische Autoren¹²⁾ erhielten aus 7-Brom-7-fluornorcaran durch Brom/Lithium-Austausch und Carboxylierung bei -150 bis -130°C 7-Fluornorcaran-7-carbonsäure (9% Ausbeute) neben einem Neutralstoff-Gemisch. Eigene Vorversuche zeigten, daß die Reaktion innerhalb weniger Grade stark temperaturabhängig ist. Die Reaktionsführung war dabei stets gleich: Zutropfen von Butyllithium zum jeweiligen 1-Brom-1-fluorcyclopropan so, daß die Innentemperatur konstant bleibt. Danach Zugabe von mit flüssiger Luft vorgekühltem CO₂-Pulver, Aufarbeitung durch Trennung in Säure- und Neutralteil, Verestern des Säureteils mit Diazomethan, fraktionierte Destillation zur Vortrennung, Feintrennung durch präp. GC.

⁸⁾ M. Tamura und J. Kochi, *Synthesis* **1971**, 303.

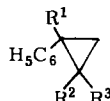
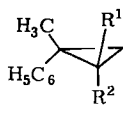
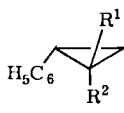
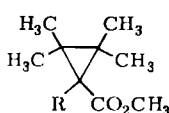
^{9a)} W. R. Moore und H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **27**, 4179 (1962). — ^{9b)} L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1683 (1963).

¹⁰⁾ T. C. Shields und P. D. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5425 (1967).

¹¹⁾ ^{11a)} D. Seyferth und R. L. Lambert jr., *J. Organomet. Chem.* **55**, C 53 (1973). — ^{11b)} A. Schmidt und G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561.

¹²⁾ T. Ishihara, K. Hayashi, T. Ando und H. Yamanaka, *J. Org. Chem.* **40**, 3264 (1975).

Am übersichtlichsten verlief die Reaktion mit **8**. Bei -105°C wurde nur ein Produkt erhalten, nämlich **17** in 55proz. Ausbeute. Bei -95°C ging die Gesamtausbeute stark herab auf 15%, und neben **17** trat **18** auf. Auch **5** reagiert bei -105°C einheitlich zu einem trennbaren **19 a/b**-Gemisch (3 : 4) in über 80% Ausbeute. Bei -98°C wurde daneben, bei wieder stark verminderter Gesamtausbeute, **20 a** erhalten. Bei -90°C schließlich werden die Fluorester **19** überhaupt nicht mehr isoliert und stattdessen im Säureteil ein trennbares Gemisch von **20 b**, **23** und **28** (2 : 1 : 7) und im Neutralteil **24**, **25** und **27** erhalten, wobei nur **24** sauber abgetrennt werden konnte. Die Strukturbestimmung von **25** und **27** gründet sich auf die spektroskopischen Daten des Gemisches. **6** schließlich ergab bei -105°C wiederum nur die Fluorester **21 a** und **b** (1 : 1) in 78proz. Ausbeute.



19, 20

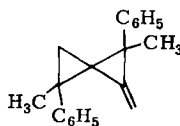
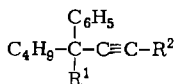
21, 22

	R
17	F
18	Br

	R ¹	R ²
19 a, 21 a	F	CO ₂ CH ₃
19 b, 21 b	CO ₂ CH ₃	F
20 a, 22 a	Br	CO ₂ CH ₃
20 b, 22 b	CO ₂ CH ₃	Br

	R ¹	R ²	R ³
23	H	C ₄ H ₉	CO ₂ CH ₃
24	H	H	F
25	H	C ₄ H ₉	Br
26	CH ₃	C ₄ H ₉	F

	R ¹	R ²
27	H	H
28	H	CO ₂ CH ₃
29	CH ₃	CO ₂ CH ₃



30

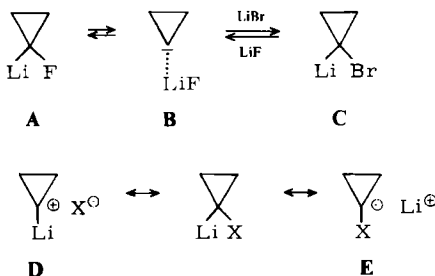
Bei -90°C wurden 5 Ester, **21 a, b**, **22 a, b** und **29** und aus dem Neutralteil **26** und **30** erhalten. Diese Ergebnisse lassen sich so deuten: Unterhalb -100°C ist der Brom/Lithium-Austausch genügend schnell, so daß sich Verbindungen des Typs **A** bilden können, diese sind jedoch nur in diesem Temperaturbereich genügend stabil, um bei der nachfolgenden Carboxylierung ausschließlich die α -Fluorsäuren (\rightarrow **17**, **19**, **21**) zu geben. Oberhalb -100°C treten die α -Bromsäuren (\rightarrow **18**, **20**, **22**) auf, die sicher nicht durch direkten Fluor-Lithium-Austausch zu **C** gebildet werden¹³⁾. Vielmehr sollte über einen erstmals von *Köbrich*¹⁴⁾ formulierten Lithiumhalogenid/Carben-Komplex (**B**) Austausch durch gebildetes oder mit Butyllithium eingeschlepptes Lithiumbromid erfolgen.

Substitution von Butyllithium bzw. Butylbromid an den 1-Halogen-1-lithiocyclopropanen, deren amphiphiles Verhalten¹⁵⁾ durch die Grenzformen **D** und **E** dargestellt ist, führt zu **23** bzw. **25** und **26**. Einfangen eines Protons aus dem THF (oder durch Wasser-spreuen) gibt **24**. Die Thermolyse schließlich führt unter Lithiumhalogenid-Eliminierung

¹³⁾ ^{13a)} U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, S. 150, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970. — ^{13b)} M. Schlosser, *Le Van Chau* und B. Spahic, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2575 (1975).

¹⁴⁾ G. Köbrich und W. Goyert, *Tetrahedron* **24**, 4327 (1968).

¹⁵⁾ G. Köbrich, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967).



zu Allenen, die sich in Gegenwart von Butyllithium bevorzugt zu Acetylenen isomerisieren^{9a)}. Alkylierung in Benzylstellung ergibt **27**, erneute Metallierung und Carboxylierung **28** bzw. **29**. Das Methylenspiropentane **30**, dessen Struktur durch IR- und NMR-Vergleich mit ähnlichen von Skattebøl¹⁶⁾ dargestellten Verbindungen nahegelegt ist, entsteht durch Addition einer carbenoiden Zwischenstufe an das intermediäre Methylphenylallen. **30** ist mit Sicherheit ein Diastereomeren-Gemisch.

Zuordnung durch ¹H-NMR-Spektroskopie

Da es uns gelungen war, **5** und **6** durch präp. GC in die beiden Isomeren **a** und **b** aufzutrennen und die Reaktionsprodukte **15** und **19–22** ebenfalls weitgehend trennbar waren, haben wir, um die Zuordnung eindeutig festzulegen, alle Verbindungen eingehend ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, wobei zu Vergleichszwecken noch **31–34** herangezogen wurden. Die wichtigste Aussage liefert die vicinale H,F-Kopplungskonstante, die bei *cis*-ständigen Kernen (Torsionswinkel 0°) unverwechselbar größer ist als bei *trans*-ständigen (Torsionswinkel 132°)¹⁷⁾. Da die chemische Verschiebung des H_c-Signals stets stark verschieden von der für H_a und H_b ist, kann somit die Zuordnung von **5**, **15**, **19** und **33**, jeweils für **a** und **b**, festgelegt werden. Vergleiche von 1-Fluor-¹⁸⁾ mit 1-Chlorcyclopropan¹⁹⁾ einerseits und 1,1-Difluor-2,2-dimethylcyclopropan²⁰⁾ mit **31** und **32** andererseits zeigen, daß Cl das Signal des *trans*-ständigen Protons deutlich nach tieferem Feld verschiebt als F, der Einfluß auf das *cis*-ständige bei beiden Halogenatomen aber etwa gleich ist. Brom verhält sich, wie eine Gegenüberstellung von **5** und **33** bzw. **6** und **34** zeigt, ebenso wie Chlor. Der Einfluß des Phenylsubstituenten auf die vicinalen Protonen besteht in Übereinstimmung mit Literaturangaben^{17b, 19)} in einer Tieffeldverschiebung für die *trans*-Protonen, während die *cis*-Protonen durch diamagnetische Abschirmung viel weniger beeinflußt sind. Diese Effekte sind alle in 1. Näherung additiv. Damit wird die Zuordnung der δ-Werte für **5** und **33** bestätigt. Vergleich von 1-Methylcyclopropan-1,2-*trans*-dicarbonsäure-dimethylester²¹⁾ einerseits und 1-Methyl- bzw. 1-Phenylcyclopropan-carbonsäure-methylester²²⁾ andererseits sowie weitere Angaben über zur Methyl-

¹⁶⁾ L. Skattebøl, J. Org. Chem. **31**, 2789 (1966).

¹⁷⁾ ^{17a)} K. L. Williamson, Y.-F. Li Hsu, F. H. Hall, S. Swager und M. S. Coulter, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6717 (1968). — ^{17b)} K. L. Williamson, S. Mosser und D. E. Stedman, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 7208 (1971).

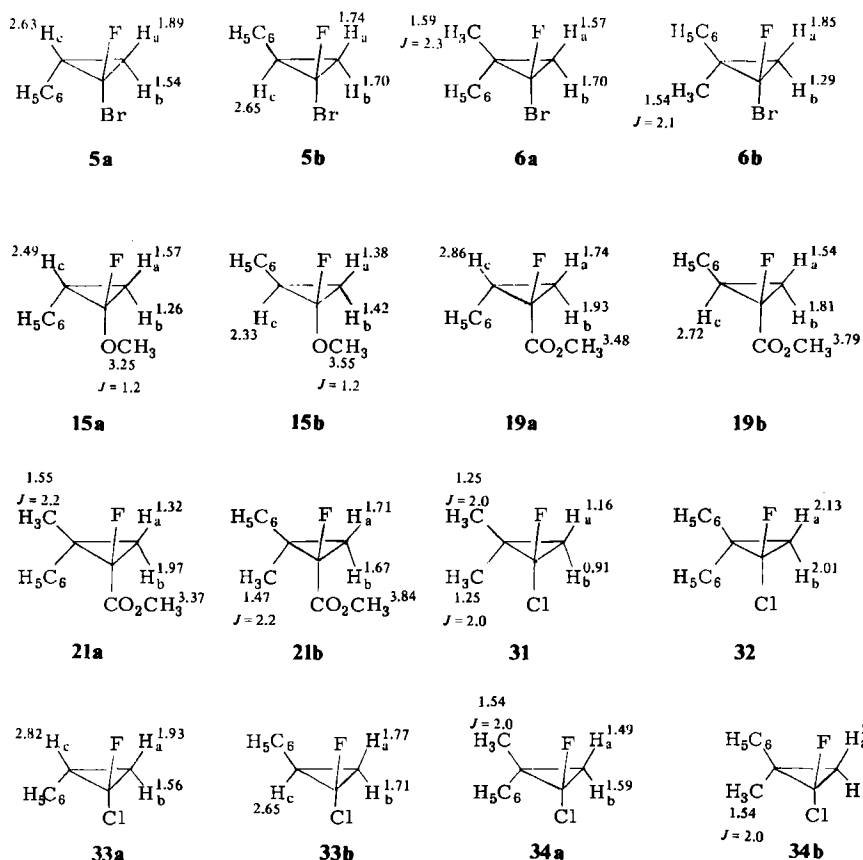
¹⁸⁾ P. A. Scherr und J. P. Oliver, J. Mol. Spectrosc. **31**, 109 (1969).

¹⁹⁾ K. B. Wiberg, D. E. Barth und P. H. Schertler, J. Org. Chem. **38**, 378 (1973).

²⁰⁾ P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. **100**, 1858 (1967).

²¹⁾ D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3218 (1963).

²²⁾ A. A. Pavia, J. Wylde, R. Wylde und E. Arnal, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 2709.

Schema 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 1-Fluor-cyclopropanen (δ in ppm, J in Hz)

gruppe *cis*- und *trans*-ständige Protonen am Cyclopropanring²³⁾, die aufzeigen, daß die Methylgruppe das Signal eines *trans*-ständigen Protons noch um etwa 0.2 ppm stärker nach tieferem Feld verschiebt als eine Phenylgruppe, erlaubt eine eindeutige Zuordnung der δ -Werte für **6** und **34**. Ein Vergleich von **15** mit **5** bzw. **33** zeigt, daß die OCH₃-Gruppe einen gleichsinnigen Effekt auf die chemische Verschiebung der vicinalen Protonen ausübt wie Cl oder Br, nur etwa 0.3 ppm schwächer. Die Spektren der *cis*- bzw. *trans*-2-Phenyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester²⁴⁾ zeigen, daß eine *trans*-ständige Phenylgruppe die Lage des Ester-methyl-Signals stärker nach tieferem Feld verschiebt als eine *cis*-ständige. Das wird auch durch die festgelegte Stereochemie von **19a** und **b** bestätigt. Damit sind auch die Bromcarbonsäureester **20** sterisch zugeordnet. Da der Einfluß von Methyl- bzw. Phenylgruppe auf die chemische Verschiebung der vicinalen Protonen auch bei **21** klar ist, läßt sich ausrechnen, daß eine CO₂CH₃-Gruppe das *cis*-ständige Proton um

23) 23a) L. Vo-Quang und M.-P. Simonin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 1534. — 23b) W. G. Dauben und W. T. Wipke, J. Org. Chem. 32, 2976 (1967).

24) G. L. Krueger, F. Kaplan, M. Orchin und W. H. Faul, Tetrahedron Lett. 1965, 3979.

etwa 0.25 ppm stärker nach tieferem Feld verschiebt als das *trans*-ständige. Mit dieser Kenntnis lassen sich auch die δ -Werte für 19 bzw. 22 zuordnen.

Tab. 1. Kopplungskonstanten [Hz] der Fluorcyclopropane in Schema 1

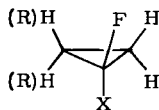
	H _a F	H _b F	H _c F	H _a H _b	H _a H _c	H _b H _c
5a	16.6	7.6	18.2	7.9	11.3	9.1
5b	17.0	7.5	2.5	7.5	8.0	11.2
6a	17.0	7.0		7.5		
6b	18.2	8.5		7.4		
15a	12.7	5.2	12.2	6.8	10.6	7.8
15b	11.5	4.9	0.5	6.0	7.6	11.0
19a	16.5	8.1	20.0	6.6	11.5	9.1
19b	17.3	9.7	2.9	6.5	8.9	10.4
21a	17.0	8.2		6.5		
21b	15.7	12.1		6.4		
31	16.2	7.2		7.2		
32	16.0	6.9		7.3		
33a	15.3 ^{a)} (15.7)	6.6 (6.2)	17.1 (17.1)	7.7 (7.7)	11.4 (11.5)	8.9 (8.5)
33b	16.0 (16.0)	7.0 (7.5)	2.0 (1.8)	7.7 (7.8)	8.2 (8.3)	11.5 (11.1)
34a	15.6	7.7		7.2		
34b	17.0	7.3		7.3		

^{a)} Werte in Klammern sind in Lit.^{17b)} angegeben. Chemische Verschiebungen aus Lit.^{17b)} für **33a**: $\delta = 1.89$ (H_a), 1.55 (H_b), 2.81 (H_c), **33b**: $\delta = 1.76$ (H_a), 1.69 (H_b), 2.64 (H_c).

Vergleicht man die Kopplungskonstanten J_{H_aF} , J_{H_bF} und J_{H_cF} der Verbindungen **19**, **5**, **33** und **15**, die sich nur durch Substituenten am fluortragenden C-Atom unterscheiden (CO₂CH₃, Br, Cl, OCH₃), und zwar sowohl in der **a**- wie in der **b**-Reihe, so ergibt sich in allen Fällen eine stetige Abnahme in dieser Reihenfolge. Damit ist der bekannten Erscheinung, daß die vicinale Kopplungskonstante in dem System F mit steigender Elektronegativität von X abnimmt^{18, 17b)}, eine gleichlaufende Beobachtung am System G hinzu-



F



G

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In CCl_4 , Perkin-Elmer 257. – Massenspektren: Varian M-66, 70 eV. – NMR-Spektren: Die Routinespektren wurden in CCl_4 mit einem Varian A-60D (TMS als innerer Standard) aufgenommen. Die NMR-Spektren zur Ermittlung der genauen Zuordnung wurden in CCl_4 mit einem A-60D oder HA-100 aufgenommen und daraus die Kopplungskonstanten entnommen. In einigen Fällen bei zu starker Überlappung wurde zur Kontrolle ein Spektrum in C_6D_6 aufgenommen. Alle Spektren wurden mit den eingegebenen Kopplungskonstanten und den abgeschätzten Werten für die chemische Verschiebung nach einem Programm der Fa. Varian²⁵⁾ (ABX-System) oder nach einem in Lit.²⁶⁾ aufgezeigten Rechenweg in Fortran IV (ABCX-Systeme) berechnet und in einem Varian 620i-Computer simuliert. Die ausgeschriebenen simulierten Spektren stimmen in allen Details mit den gemessenen überein.

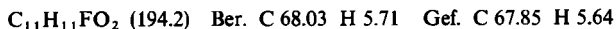
Präp. GC: Varian-Aerograph Autoprep A-700, wenn nicht anders angegeben. – Elementaranalysen: Mikroanalyt. Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. – Sdpp.: Temp. des Luftbades bei Kugelrohrdestillation.

Darstellung der Bromfluorcyclopropane 1–7

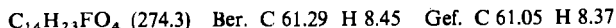
Allgemeine Vorschrift: Zu einer Mischung von 0.20 mol Olefin, 0.80 g Benzyltriethylammoniumchlorid, 39 g (0.20 mol) CHBr_2F (dargestellt nach Lit.²⁷⁾) und 50 ml CH_2Cl_2 werden 50 ml 50proz. Natronlauge so getropft, daß sich der Ansatz langsam erwärmt und nach etwa 10 min unter Rückfluß siedet. Dann wird 3 h unter Rückfluß und noch 1.5 h bei Raumtemp. gerührt, danach mit 2 Liter Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase 3 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird über eine kurze Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ergebnisse s. Tab. 2.

Ringöffnungsreaktionen

Mit Silberacetat: 1.1 g (5.0 mmol) **5** werden mit 0.85 g (5.0 mmol) Silberacetat in 10 ml Eisessig 4 h bei 60°C gerührt. Das Gemisch wird filtriert, das Filtrat mit 100 ml Wasser versetzt, schwach alkalisch gemacht und dreimal ausgeethert. Die vereinigten Etherauszüge werden neutral gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Die 830 mg Rohprodukt werden an Kieselgel mit Benzin + 10% Ether chromatographiert. Neben 620 mg Ausgangsprodukt werden als 2. Fraktion 143 mg (15%) (*Z*)-3-Acetoxy-2-fluor-1-phenyl-1-propen (**9**) isoliert, Sdp. 95–105°C/8 Torr. – IR: 1750, 1695 cm^{-1} . – NMR: δ = 2.02 (s, CH_3), 4.57 (d, J_{HF} = 17 Hz; CH_2), 5.67 (d, J_{HF} = 36 Hz; =CH), 7.0–7.5 ppm (m; Phenyl). – MS: m/e = 194 (M^+ , 34%), 152 (M^+ – CH_2CO , 16), 133 (M^+ – CH_2CO , – F, 53), 42 (100).



Mit Malonester: In 5 ml Ethanol werden 0.23 g (10 mmol) Natrium gelöst und bei 70°C erst 1.6 g (10 mmol) Malonsäure-diethylester und dann 1.95 g (10 mmol) **8** zugetropft. Das Gemisch wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird destilliert, Ausb. 1.2 g (46%) 3-Fluor-2,2,4-trimethyl-3-penten-1,1-dicarbon säure-diethylester (**10**), Sdp. 105–110°C/0.03 Torr. – IR: 1740 cm^{-1} . – NMR: δ = 1.24 (t, J = 7 Hz; $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 (d, J_{HF} = 2 Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (d, J_{HF} = 8 Hz; = CCH_3), 1.71 (d, J_{HF} = 6.5 Hz; = CCH_3), 3.60 (s; CH), 4.13 ppm (q, J = 7 Hz; 2CH_2). – MS: m/e = 274 (M^+ , 7%), 160 (73), 115 (100).



²⁵⁾ Varian Publikation Nr. 87-131-227.

²⁶⁾ E. W. Garbisch jr., J. Chem. Educ. **45**, 402 (1968).

²⁷⁾ M. Schlosser und G. Heinz, Chem. Ber. **104**, 1934 (1971).

Tab. 2. 1-Brom-1-fluorcyclopropane 1-7

-cyclopropan	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	NMR-Daten δ [ppm], J [Hz]	Massenspektren (Fragment, %)
1 1-Brom-2-tert-butyl-1-fluor-	51	50-55/33	C ₇ H ₁₂ BrF (195.1)	Ber. 43.10 6.20 Gef. 42.88 6.14	1.1-1.8 (m; Cyclopropan), 1.03 (s; (CH ₃) ₃ C)	194/196 (M ⁺ , 0.1), 179/181 (M ⁺ - CH ₃ , 0.5), 137/139 (M ⁺ - C ₄ H ₉ , 1), 115 (M ⁺ - Br, 0.5), 70 (100)
2 1-Brom-1-fluor-2,2-dimethyl-	81 ^{a)}	99-101/760	C ₅ H ₈ BrF (167.0)	Ber. 35.96 4.83 Gef. 35.60 4.74	0.9-1.6 (m; Cyclopropan), 1.29 (d, J_{HF} = 2; 2CH ₃)	166/168 (M ⁺ , 0.9), 151/153 (M ⁺ - CH ₃ , 54), 87 (M ⁺ - Br, 100)
3 1-Brom-2,2-diethyl-1-fluor-	84	52-54/20	C ₇ H ₁₂ BrF (195.1)	Ber. 43.10 6.20 Gef. 42.76 6.10	0.8-1.5 (m; Cyclopropan), 0.97 (t, J = 7; 2CH ₃), 1.45 (dq, J = 2 + 7; 2CH ₃)	194/196 (M ⁺ , 0.1), 165/167 (M ⁺ - C ₃ H ₅ , 80), 137/139 (M ⁺ - C ₄ H ₉ , 20), 115 (M ⁺ - Br, 20), 90 (100)
4 1-Brom-1-fluor-2-isopropenyl-2-methyl-	69	46/25	C ₇ H ₁₀ BrF (193.1)	Ber. 43.55 5.22 Gef. 43.09 5.08	0.95-1.6 (m; Cyclopropan), 1.37 (d, J_{HF} = 2; CH ₃), 1.85 (s, breit; CH ₃), 4.8-4.9 (m; =CH ₂)	192/194 (M ⁺ , 0.1), 177/179 (M ⁺ - CH ₃ , 1), 151/153 (M ⁺ - C ₃ H ₅ , 2), 113 (M ⁺ - Br, 100)
5 1-Brom-1-fluor-2-phenyl-	84 ^{b)}	101-103/16	C ₉ H ₈ BrF (215.1)	Ber. 50.26 3.75 Gef. 49.84 3.52	1.4-2.3 (m; CH ₂), 2.4-3.0 (m; CH), 7.22 (s; Phenyl)	214/216 (M ⁺ , 1), 135 (M ⁺ - Br, 100), 115 (M ⁺ - Br, - HF, 40), 104 (M - CFB ₂ , 5)
6 1-Brom-1-fluor-2-methyl-2-phenyl-	88 ^{c)}	103-107/16	C ₁₀ H ₁₀ BrF (229.1)	Ber. 52.43 4.40 Gef. 52.28 4.19	1.2-1.85 (m; CH ₂), 1.54, 1.59 (d, J_{HF} = 2; CH ₃), 7.24 (s; Phenyl)	228/230 (M ⁺ , 1), 149 (M ⁺ - Br, 100), 134 (M ⁺ - Br, - CH ₃ , 19), 129 (M ⁺ - Br, - HF, 40)
7 1-Brom-1-fluor-2-phenoxy-	71	50-60/0.02	C ₉ H ₈ BrFO (231.1)	Ber. 46.78 3.49 Gef. 47.02 3.54	1.4-2.25 (m; CH ₂), 3.65-4.1 (m; CH), 6.7-7.4 (m; Phenyl)	230/232 (M ⁺ , 1), 151 (M ⁺ - Br, 74), 137/139 (M ⁺ - OC ₆ H ₅ , 29), 77 (100)

^{a)} Rückflusßkühler mit Kühlsole von -60°C gespeist.

^{b)} Isomerentrennung durch präp. GC (Perkin-Elmer F-21, 18-m-Siliconfett-DC-Säule, Ofentemp. 100°C, 80 ml N₂/min), 1. Fraktion: 1-Brom-1-fluor-2-phenylcyclopropan (5b), 2. Fraktion: 1-Brom-1-fluor-2-c-phenylcyclopropan (5a).

^{c)} Präp. GC (5-m-Siliconfett-DC-Säule, Ofentemp. 110°C, 80 ml H₂/min), 1. Fraktion: 1-Brom-1-fluor-2-c-methyl-2-phenyl-Isomeres (6b), 2. Fraktion: 1-Brom-1-fluor-2-ethyl-2-phenyl-Isomeres (6a).

Mit Natriumphenolat: In 30 ml Ethanol werden 0.6 g (25 mmol) Natrium gelöst und bei 70°C erst 2.35 g (25 mmol) Phenol und dann 2.15 g (10 mmol) **5** zugetropft. Das Gemisch wird 10 h unter Rückfluß erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. 1.5 g Rohprodukt werden an Kieselgel mit Benzin + 3% Ether chromatographiert. Nach 0.80 g Ausgangsprodukt werden als 2. Fraktion 0.50 g (22%) (*Z*)-2-Fluor-3-phenoxy-1-phenyl-1-propen (**11**) erhalten, Sdp. 130–140°C/10 Torr. – IR: 1675 cm⁻¹. – NMR: δ = 4.48 (d, J_{HF} = 12 Hz; CH₂), 5.70 (d, J_{HF} = 38 Hz; CH), 6.6–7.5 ppm (m; 2 Phenyl). – MS: m/e = 228 (M⁺, 0.1%), 135 (M⁺ – OC₆H₅, 90), 109 (100).

C₁₅H₁₃FO (228.3) Ber. C 78.93 H 5.74 Gef. C 78.66 H 5.59

Als 3. Fraktion werden 95 mg (5%) (*Z*)-3-Brom-2-fluor-1-phenyl-1-propen (**12**) erhalten, Sdp. 50–55°C/0.02 Torr. – IR: 1680 cm⁻¹ (Lit.²⁸⁾ 1680 cm⁻¹. – NMR: δ = 3.85 (d, J_{HF} = 19.5 Hz; CH₂Br), 5.68 (d, J_{HF} = 35.5 Hz; CH), 7.1–7.5 ppm (m; Phenyl) [Lit.²⁸⁾ 3.89 (d, J = 20 Hz), 5.61 ppm (d, J = 36 Hz)]. – MS: m/e = 214/216 (M⁺, 2%), 135 (M⁺ – Br, 100), 105 (50).

Mit Phenyllithium: Zu einer Phenyllithium-Lösung (dargestellt aus 0.28 g, 0.040 mol, Lithium und 3.2 g, 0.020 mol, Brombenzol in 15 ml Ether) werden bei 25°C 2.15 g (0.010 mol) **5** in 10 ml Ether getropft. Nach 2 h Rühren wird Wasser zugegeben, die Ether-Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingeeignet und an Kieselgel chromatographiert.

1. Fraktion: 0.75 g (65%) Phenyllallen (**13**), Sdp. 50–60°C/10 Torr. – IR: 1940 cm⁻¹ (Lit.^{9b)} 1940 cm⁻¹. – NMR: δ = 5.01 (d, J = 6.5 Hz; CH₂), 6.02 (t, J = 6.5 Hz; CH), 7.05–7.2 ppm (m; Phenyl).

2. Fraktion: 0.29 g (25%) 3-Phenyl-1-propin (**14a**), Sdp. 50–60°C/10 Torr. – NMR: δ = 2.00 (t, J = 2.5 Hz; CH), 3.49 (d, J = 2.5 Hz; CH₂), 7.1–7.4 ppm (m; Phenyl) (Lit.²⁹⁾ 2.05, 3.53, 7.3).

Mit Methyllithium: 2.15 g (0.010 mol) **5** in 10 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 10 ml 2 M Methyllithium in Heptan versetzt. Nach 5 h wird wie oben aufgearbeitet.

1. Fraktion: 0.47 g (40%) **13**.

2. Fraktion: 0.26 g (20%) 3-Phenyl-1-butin (**14b**), Sdp. 60–70°C/10 Torr. – NMR: δ = 1.44 (d, J = 7 Hz; CH₃), 2.06 (d, J = 2.5 Hz; CH), 3.64 (dq, J = 2.5 + 7 Hz; PhCH), 7.05–7.3 ppm (m; Phenyl) [Lit.³⁰⁾ 1.47 (d, J = 7 Hz), 2.09 (d), 3.63 (oct.)].

Reaktion von **5** und **6** mit KOH in Methanol

Reaktion von **5**: 4.3 g (20 mmol) **5** werden in 50 ml Methanol mit 1.2 g KOH 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung werden 3.2 g (ca. 90%) Rohprodukt vom Sdp. 70–110°C/9 Torr erhalten. Die Trennung erfolgt durch präp. GC (6-m-Carbowax 20 M + KOH-Säule, 185°C Ofentemp., 200 ml H₂/min). Die Prozentangaben sind die Integrale der Peakflächen bei der präp. GC.

1. Fraktion, 16%: 1r-Fluor-1-methoxy-2t-phenylcyclopropan (**15a**). – MS: m/e = 166 (M⁺, 44%), 151 (M⁺ – CH₃, 21), 135 (M⁺ – OCH₃, 7), 109 (100).

C₁₀H₁₁FO (166.2) Ber. C 72.27 H 6.67 Gef. C 72.11 H 6.60

2. Fraktion, 18%: 1r-Fluor-1-methoxy-2c-phenylcyclopropan (**15b**). – MS: übereinstimmend mit **15a**.

Gef. C 72.41 H 6.61

3. Fraktion, 55%: 1,1-Dimethoxy-2-phenylcyclopropan (**16**). – NMR: δ = 1.14, 1.30, 2.27 (ABC-Spektrum, J_{AB} = 5.5, J_{AC} = 8, J_{BC} = 9 Hz; Cyclopropan), 3.06 (s; OCH₃), 3.30 (s; OCH₃),

²⁸⁾ E. Elvik und M. Le Blanc, Bull. Soc. Chim. France 1971, 870.

²⁹⁾ J. E. Mulvaney, T. L. Folk und D. J. Newton, J. Org. Chem. 32, 1674 (1967).

³⁰⁾ J. Klein und S. Brenner, J. Org. Chem. 36, 1319 (1971).

7.08 ppm (s; Phenyl) [Lit.¹⁰⁾ 1.18, 1.32, 2.28 ($J = 5.4 + 8.0 + 9.2$), 3.08, 3.33, 7.11]. — MS: $m/e = 178$ (M^+ , 17), 147 ($M^+ - OCH_3$, 14), 121 (100).

Reaktion von 6: 2.3 g (10 mmol) 6 werden wie oben 5 h erhitzt und aufgearbeitet. Das Destillat besteht aus unverändertem 6 (GC) mit mehreren Verunreinigungen (< 10%).

Halogen/Lithium-Austausch und Carboxylierung

Allgemeine Vorschrift: In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wird das Bromfluorocyclopropan in 50 ml absol. THF/Ether/Benzin (4:1:1) vorgelegt und unter Durchleiten von getrocknetem Reinststickstoff Butyllithium (2 M in Heptan) so zugetropft, daß die jeweilige Reaktionstemp. konstant bleibt, und noch eine gewisse Zeit nachgerührt. Danach wird mit flüssiger Luft vorgekühltes CO_2 -Pulver (aus getrocknetem CO_2 in einer Kühlfalle) über einen Schliffansatz auf einmal zugegeben. Nach 15 min Nachrühren wird auf Raumtemp. erwärmt, die Hauptmenge der Lösungsmittel abgezogen und wie üblich mit Wasser/Ether/verd. Schwefelsäure/Natriumhydrogencarbonat-Lösung in einen Neutralteil und einen Säureteil getrennt. Der Neutralteil wird nach Trocknen und Einengen direkt untersucht, der Säureteil mit Diazomethan verestert und der Valeriansäure-methylester vorsichtig bei 30 Torr im Kugelrohr abdestilliert (GC-Kontrolle).

Reaktion von 8

Bei $-105^\circ C$: Aus 3.9 g (20 mmol) 8 und 10 ml (20 mmol) Butyllithium, 4 h. Kein Neutralteil. Der Säureteil ergibt 1.91 g (55%) 1-Fluor-2,2,3,3-tetramethyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (17), Sdp. $95^\circ C/30$ Torr. — IR: 1730 cm^{-1} . — NMR: $\delta = 1.16$ (d, $J_{HF} = 2$ Hz; $2CH_3$), 1.22 (d, $J_{HF} = 2$ Hz; $2CH_3$), 3.74 ppm (s; OCH_3). — MS: $m/e = 174$ (M^+ , 10%), 159 ($M^+ - CH_3$, 80), 115 ($M^+ - CO_2CH_3$, 100).

$C_9H_{15}FO_2$ (174.2) Ber. C 62.05 H 8.68 Gef. C 62.17 H 8.77

Bei $-95^\circ C$: Aus 5.85 g (30 mmol) 8 und 15 ml (30 mmol) Butyllithium, 1 h. Kein Neutralteil. Der Säureteil ergibt 0.78 g (ca. 15%) Gemisch. Präp. GC-Trennung (1.5-m-Apiezon H-Säule, $100^\circ C$ Ofentemp., 80 ml H_2 /min) liefert als 1. Fraktion 90% 17, als 2. Fraktion 10% 1-Brom-2,2,3,3-tetramethyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (18). — IR: 1735 cm^{-1} . — NMR: $\delta = 1.18$ (s; $2CH_3$), 1.25 (s; $2CH_3$), 3.69 ppm (s; OCH_3). — MS: $m/e = 234/236$ (M^+ , 0.1%), 138 (33), 123 (77), 97 (100).

$C_9H_{15}BrO_2$ (235.1) Ber. C 45.97 H 6.43 Gef. C 45.89 H 6.44

Reaktion von 5

Bei $-105^\circ C$: Aus 4.3 g (20 mmol) 5 und 10 ml (20 mmol) Butyllithium, 3 h. Kein Neutralteil. Der Säureteil ergibt 3.15 g (81%) 19 als cis/trans-Gemisch. Präp. GC-Trennung (3-m-SE 52-Glassäule, $155^\circ C$ Ofentemp., 80 ml H_2 /min) liefert als 1. Fraktion 55% 1-Fluor-2*t*-phenyl-1*r*-cyclopropan-carbonsäure-methylester (19b). — IR: 1735 cm^{-1} . — MS: $m/e = 194$ (M^+ , 40), 174 ($M^+ - HF$, 12), 163 ($M^+ - OCH_3$, 19), 149 (30), 135 ($M^+ - CO_2CH_3$, 100).

$C_{11}H_{11}FO_2$ (194.2) Ber. C 68.03 H 5.71 Gef. C 68.34 H 5.55

2. Fraktion, 45%: 1-Fluor-2*c*-phenyl-1*r*-cyclopropan-carbonsäure-methylester (19a). — IR: 1740 cm^{-1} . — MS: übereinstimmend mit 19b.

Gef. C 68.30 H 5.60

Bei $-98^\circ C$: Aus 4.3 g (20 mmol) 5 und 20 ml (40 mmol) Butyllithium, 2 h. Kein Neutralteil. Der Säureteil ergibt 0.75 g (ca. 20%) Gemisch. Präp. GC-Trennung (3-m-SE 52-Glassäule, $155^\circ C$ Ofentemp., 80 ml H_2 /min) liefert:

1. Fraktion, 40%: **19b**,
 2. Fraktion, 35%: **19a**,
 3. Fraktion, 20%: *1-Brom-2c-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester (20a)*. — IR: 1730 cm^{-1} . — NMR: $\delta = 1.6-2.5$ (m; Cyclopropan), 3.18 (s; OCH_3), 7.12 ppm (s, Phenyl). — MS: $m/e = 254/256$ (M^+ , 32%), 223/225 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 7), 175 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 2), 116 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ (255.1) Ber. C 51.79 H 4.35 Gef. C 51.61 H 4.39

Bei -90°C : Aus 4.3 g (20 mmol) **5** und 20 ml (40 mmol) Butyllithium, 1 h, werden 0.9 g (ca. 30%) Neutralteil, Sdp. $80-120^\circ\text{C}/6$ Torr, und 0.7 g (ca. 20%) Säureteil, Sdp. $90-100^\circ\text{C}/0.1$ Torr, erhalten.

Neutralteil, Trennung durch präp. GC (3-m-PDEAS-Säule, 115°C Ofentemp., 80 ml H_2/min) ergibt:

1. Fraktion, 30%: *1-Fluor-2-phenylcyclopropan (24)*. — IR: 1605, 1500, 1350, 1180, 1145 cm^{-1} [Lit.³¹⁾ 1603, 1502, 1355, 1180, 1143 cm^{-1}]. — NMR: $\delta = 0.85-1.55$ (m; CH_2), 1.65–2.2 (m; CH), 5.05–5.35 und 3.95–4.25 (m; FCH), 7.2 ppm (s; Phenyl). — MS: $m/e = 136$ (M^+ , 80%), 135 (100), 117 (6), 115 (37).

2. Fraktion, 70%: *1-Brom-1-butyl-2-phenylcyclopropan (25)* und *3-Phenyl-1-heptin (27)*. — IR: 2220 (**27**, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1605 cm^{-1} . — NMR: $\delta = 0.6-2.0$ (m), 2.10 (d, $J = 2$ Hz; $\equiv\text{CH}$ von **27**), 3.54 (dt, $J = 2 + 7$ Hz; $\text{CHC}\equiv$ von **27**), 6.9–7.35 ppm (m; Phenyl). — MS: $m/e = 252/254$ (M^+ von **25**, 0.1%), 173 ($\text{M}^+ - \text{Br}$ von **25**, 36), 115 (100).

Säureteil, Trennung durch präp. GC (3-m-SE 30-Glassäule, 215°C Ofentemp., 100 ml H_2/min) ergibt:

1. Fraktion, 20%: *1-Brom-2t-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester (20b)*. — IR: 1730 cm^{-1} . — NMR: $\delta = 1.5-1.9$ (m; H *cis* zu Phenyl), 2.15–2.45 (m; H *trans* zu Phenyl), 2.8–3.2 (H *gem* zu Phenyl), 3.38 (s; OCH_3), 7.2 ppm (s; Phenyl). — MS: übereinstimmend mit **20a**.

2. Fraktion, 10%: *1-Butyl-2-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (23)*. — IR: 1720 cm^{-1} . — NMR: $\delta = 0.8-1.6$ (m; 9H), 1.7–2.4 (m; 3H), 3.19 (s; OCH_3), 7.15 ppm (s; Phenyl). — MS: $m/e = 232$ (M^+ , 92%), 174 (30), 122 (100), 116 (64).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232.3) Ber. C 77.55 H 8.68 Gef. C 77.76 H 8.61

3. Fraktion, 70%: *3-Phenyl-1-heptin-1-carbonsäure-methylester (28)*. — IR: 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1715 cm^{-1} . — NMR: $\delta = 0.6-2.0$ (m; C_4H_9), 3.62 (t, $J = 7$ Hz; $\text{CHC}\equiv$), 3.68 (s; OCH_3), 7.25 ppm (s; Phenyl). — MS: $m/e = 230$ (M^+ , 52%), 199 (6), 173 (60), 105 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.03 H 7.69

Reaktion von 6

Bei -105°C : Aus 4.6 g (20 mmol) **6** und 10 ml (20 mmol) Butyllithium, 3 h. Kein Neutralteil. Der Säureteil ergibt 3.25 g (78%) **21** als *cis/trans*-Gemisch. Präp. GC-Trennung (3-m-SE 52-Glassäule, 145°C Ofentemp., 80 ml H_2/min) liefert als 1. Fraktion, 50%: *1-Fluor-2c-methyl-2t-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester (21b)*, Schmp. 51°C . — IR: 1735 cm^{-1} . — MS: $m/e = 208$ (M^+ , 0.1%), 188 ($\text{M}^+ - \text{HF}$, 83), 129 ($\text{M}^+ - \text{HF}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FO}_2$ (208.2) Ber. C 69.21 H 6.29 Gef. C 69.24 H 6.20

2. Fraktion, 50%: *1-Fluor-2t-methyl-2c-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester (21a)*. — IR: 1740 cm^{-1} . — MS: übereinstimmend mit **21b**.

Gef. C 69.33 H 6.35

³¹⁾ T. Ando, H. Yamanaka, F. Namigata und W. Funasaka, J. Org. Chem. **35**, 33 (1970).

Bei -90°C : Aus 4.6 g (20 mmol) **6** und 20 ml (40 mmol) Butyllithium, 2 h, werden 1.6 g (ca. 40%) Neutralteil, Sdp. $80-120^{\circ}\text{C}/10$ Torr, und 1.7 g (ca. 40%) Säureteil, Sdp. $90-100^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, erhalten.

Neutralteil, Trennung durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzin. 1. Eluat: 0.12 g *1-Butyl-1-fluor-2-methyl-2-phenylcyclopropan* (**26**). — IR: 1600cm^{-1} . — NMR: $\delta = 0.7-1.7$ (m; C_4H_9 + Cyclopropan), 1.34 (s; CH_3), 7.0–7.2 ppm (m; Phenyl). — MS: $m/e = 206$ (M^+ , 0.1%), 131 (100), 118 (63).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}$ (206.3) Ber. C 81.51 H 9.28 Gef. C 81.81 H 9.34

2. Eluat: 0.40 g *1,4-Dimethyl-2-methylen-1,4-diphenylspiropentan* (**30**). — IR: 1600, 1027, 875, 865cm^{-1} . — NMR: $\delta = 0.9-1.8$ (m; $2\text{CH}_3 + \text{CH}_2$), 4.8–5.3 (m; $=\text{CH}_2$), 6.9–7.1 ppm (2 Phenyl). — MS: $m/e = 260$ (M^+ , 16%), 245 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 48), 220 (10), 215 (12), 142 (100), 130 (30), 115 (56).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.20 H 7.61

Säureteil, Vortrennung durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzin + steigenden Mengen Ether. 1. Eluat: 0.29 g *3-Methyl-3-phenyl-1-heptin-1-carbonsäure-methylester* (**29**). — IR: 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1710cm^{-1} . — NMR: $\delta = 0.6-2.0$ (m; C_4H_9), 1.58 (s; CH_3), 3.68 (s; OCH_3), 7.05–7.4 ppm (m; Phenyl). — MS: $m/e = 244$ (M^+ , 9%), 213 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 3), 187 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100), 129 (33).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.79 H 8.25

2. Eluat: 0.45 g Estergemisch, das durch präp. GC (3-m-SE 52-Glassäule, Ofentemp. 145°C , 80 ml H_2/min) getrennt wird.

1. Fraktion, 45%: **21b**,

2. Fraktion, 37%: **21a**,

3. Fraktion, 10%: *1-Brom-2c-methyl-2t-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester* (**22b**). — IR: 1735cm^{-1} . — NMR: $\delta = 1.54$ (s; CH_3), 1.73, 1.87 (AB-Spektrum, $J = 6.5$ Hz; CH_2), 3.66 (s; OCH_3), 7.2 ppm (s; Phenyl). — MS: 268/270 (M^+ , 0.1%), 188 ($\text{M}^+ - \text{HBr}$, 80), 129 ($\text{M}^+ - \text{HBr}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (269.1) Ber. C 53.55 H 4.87 Gef. C 53.51 H 4.62

4. Fraktion, 7%: *1-Brom-2t-methyl-2c-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester* (**22a**). — IR: 1735cm^{-1} . — NMR: $\delta = 1.35$, 2.14 (AB-Spektrum, $J = 6.5$ Hz; CH_2), 1.67 (s; CH_3), 3.22 (s; OCH_3), 7.2 ppm (s; Phenyl). — MS: übereinstimmend mit **22b**.

Gef. C 53.36 H 4.84

Vergleichssubstanzen

Allgemeine Vorschrift: Analog zur Darstellung der 1-Brom-1-fluorcyclopropane werden 0.2 mol Olefin, 0.8 g Benzyltriethylammoniumchlorid, etwa 40 g (0.4 mol) CHCl_2F , 50 ml CH_2Cl_2 und 50 ml 50proz. Natronlauge 12 h umgesetzt (Wasserbad bei 30°C , Rückflußkühler mit Kühlsole von -40°C gespeist) und aufgearbeitet (**31**, **33** und **34** werden über eine Vigreux-Kolonnen destilliert).

1-Chlor-1-fluor-2,2-dimethylcyclopropan (**31**): Aus 11 g Isobutylene, Ausb. 11.2 g (46%), Sdp. $79-80^{\circ}\text{C}$ (Lit.²⁰) Sdp. $80-80.5^{\circ}\text{C}$.

1-Chlor-1-fluor-2,2-diphenylcyclopropan (**32**): Aus 36 g 1,1-Diphenylethylen, Ausb. 26.1 g (53%), Schmp. 74°C (Lit.²⁰) Schmp. 74°C .

1-Chlor-1-fluor-2-phenylcyclopropan (**33**): Aus 21 g Styrol, Ausb. 21.3 g (62%), Sdp. $86-89^{\circ}\text{C}/16$ Torr (Lit.²⁰) Sdp. $67-68^{\circ}\text{C}/9$ Torr. Trennung durch präp. GC (2-m-FFAP-Säule, 130°C Ofentemp., 100 ml H_2/min).

1. Fraktion: *1r-Chlor-1-fluor-2t-phenylcyclopropan* (**33b**),

2. Fraktion: *1r-Chlor-1-fluor-2c-phenylcyclopropan* (**33a**).

1-Chlor-1-fluor-2-methyl-2-phenylcyclopropan (**34**): Aus 24 g α -Methylstyrol, Ausb. 20.9 g (56%), Sdp. 70 – 75°C/2 Torr.

$C_{10}H_{10}ClF$ (184.6) Ber. C 65.05 H 5.46 Gef. C 64.88 H 5.55

Trennung durch präp. GC (3-m-PPG-Säule, 130°C Ofentemp., 100 ml H_2 /min).

1. Fraktion: *1r-Chlor-1-fluor-2c-methyl-2t-phenylcyclopropan* (**34b**),

2. Fraktion: *1r-Chlor-1-fluor-2t-methyl-2c-phenylcyclopropan* (**34a**).

[159/76]