

Halogenepoxide, 3¹⁾**Umsetzungen von 2-Chlor- und 2,3-Dichloroxiranen mit Silbertetrafluoroborat: Synthese von α -fluorierten Carbonylverbindungen²⁾***Karl Griesbaum**, *Helmut Keul*, *Riza Kibar*, *Bernd Pfeffer* und *Manfred Spraul*Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

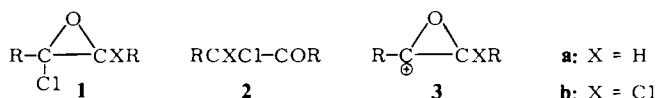
Eingegangen am 20. Oktober 1980

Umsetzungen von chlorierten Oxiranen mit Silbertetrafluoroborat in Ether wurden untersucht. Substituierte 2-Chloroxirane (**4a–e**) lieferten die entsprechenden α -Fluorcarbonylverbindungen (**7a–e**) als Hauptprodukte und die isomeren α -Chlorcarbonylverbindungen (**8a–e**) als Nebenprodukte. Substituierte 2,3-Dichloroxirane (**10**, **14**, **20**, **24**) ergaben die isomeren α,α -Dichlorketone (**13**, **19**, **22**, **26b**, **29b**) sowie die entsprechenden α -Chlor- α -fluorketone (**12**, **17**, **21**, **26a**, **29a**) und α,β -ungesättigte α -Chlorketone (**18**, **23**, **27**, **30**). Der Reaktionsablauf wird erklärt. Entsprechende Umsetzungen mit α -Chlorketonen bzw. α,α -Dichlorketonen gelangen nur an Substraten (**8b**, **35**), in welchen die Chlorsubstituenten benzylich gebunden waren.

Halogen Epoxides, 3¹⁾**Reactions of 2-Chloro- and 2,3-Dichlorooxiranes with Silver Tetrafluoroborate:****Synthesis of α -Fluorinated Carbonyl Compounds²⁾**

Reactions of chlorinated oxiranes with silver tetrafluoroborate in ether have been investigated. Substituted-2-chlorooxiranes (**4a–e**) afforded the corresponding α -fluorocarbonyl compounds (**7a–e**) as major products and the isomeric α -chlorocarbonyl compounds (**8a–e**) as minor products. Substituted 2,3-dichlorooxiranes (**10**, **14**, **20**, **24**) yielded the isomeric α,α -dichloroketones (**13**, **19**, **22**, **26b**, **29b**) as well as the corresponding α -chloro- α -fluoroketones (**12**, **17**, **21**, **26a**, **29a**) and α,β -unsaturated α -chloroketones (**18**, **23**, **27**, **30**). The course of the reaction was rationalized. Similar reactions with α -chloroketones and with α,α -dichloroketones succeeded only at substrates (**8b**, **35**) in which the chlorine substituents were in benzylic positions.

2-Chloroxirane (**1a**) und 2,3-Dichloroxirane (**1b**) werden thermisch sowie säurekatalysiert in die isomeren α -Chlorcarbonylverbindungen **2a** bzw. **2b** umgelagert^{1,3–6)}. Für den Primärschritt dieser Isomerisierung wurde sowohl eine C–O-Spaltung als auch eine C–Cl-Spaltung diskutiert^{1b,5)}. Die C–Cl-Spaltung sollte dabei formal Carbenium-Ionen des Typs **3** liefern.



Chem. Ber. 114(1981)

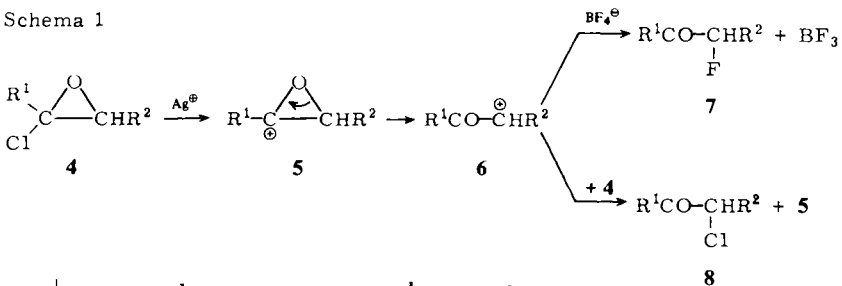
In dieser Arbeit wurde versucht, durch Umsetzungen von Chloroxiranen mit Silbertetrafluoroborat Epoxycarbenium-Ionen vom Typ **3** zu erzeugen und deren Weiterreaktion zu verfolgen. Die Umsetzungen wurden mit äquimolaren Mengen oder mit überschüssigem Silbertetrafluoroborat in Ether bei Raumtemperatur oder bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert und getrennt.

2-Chloroxirane

Die 2-Chloroxirane **4a–d** reagierten spontan mit Silbertetrafluoroborat. Sie lieferten als Hauptprodukte die entsprechenden α -Fluorketone **7a** (68%)⁷⁾, **7b** (62%), **7c** (83%) bzw. **7d** (78%). Daneben wurden auch die mit den Substraten isomeren α -Chlorketone **8a** (32%), **8b** (12%), **8c** (8%) bzw. **8d** (22%) erhalten. Das 2-Chloroxiran **4e** reagierte ebenfalls rasch. Es lieferte ein Gemisch der Aldehyde **7e** und **8e** im Verhältnis 45:55 sowie beträchtliche Mengen an polymeren Produkten.

Die Bildungsweise der erhaltenen Produkte erklären wir wie folgt (Schema 1): Das 2-Chloroxiran **4** wird durch Silber-Ionen an der C–Cl-Bindung angegriffen und in das Epoxycarbenium-Ion **5** übergeführt, welches sich sofort zum Ketocarbenium-Ion **6** umlagert. Letzteres kann entweder mit dem BF_4^- -Anion unter Bildung eines Fluorketons **7** und Bortrifluorid oder mit dem Substrat **4** unter Bildung eines α -Chlorketons **8** und erneuter Bildung des Epoxycarbenium-Ions **5** weiterreagieren. Die ebenfalls denkbare Bildung der α -Chlorketone **8** durch eine BF_3 -katalysierte Isomerisierung der Substrate **4** ist unwahrscheinlich. Dabei sollte nämlich freies oder, falls die Chlorwanderung synchron ablaufen sollte⁶⁾, zumindest locker gebundenes Chlorid auftreten, welches im Beisein von überschüssigen Silber-Ionen sofort abgefangen werden könnte.

Schema 1

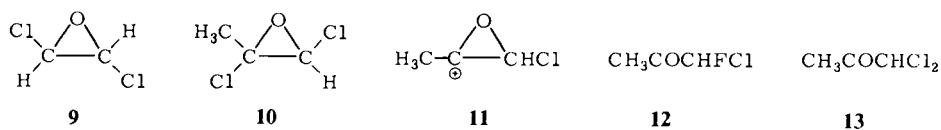


	a	b	c	d	e
R^1	CH_3	CH_3	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H
R^2	CH_3	C_6H_5	CH_3	H	C_2H_5
	<i>cis/trans-</i>	<i>cis/trans-</i>	<i>cis/trans-</i>	–	<i>cis/trans-</i>
	Gemisch	Gemisch	Gemisch		Gemisch

2,3-Dichloroxirane

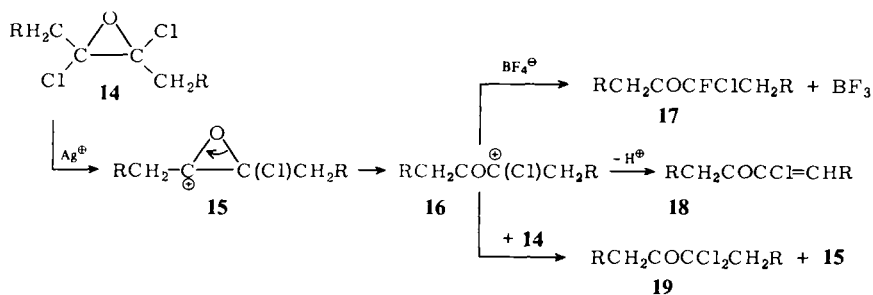
Das unsubstituierte *trans*-2,3-Dichloroxiran (**9**) reagierte nicht mit Silbertetrafluoroborat und konnte selbst nach längerer Einwirkungszeit wieder unverändert zurückgewonnen werden. Im Einklang mit dieser Beobachtung trat mit dem monosubstituierten 2,3-Dichloroxiran **10** nur an der methylsubstituierten Seite des Epoxidringes eine Reak-

tion ein unter Bildung des Epoxy-carbenium-Ions **11**. Dieses reagierte in Analogie zu den Schritten in Schema 1 spontan weiter unter Bildung des Fluor-chlorketons **12** (60%) und des α,α -Dichlorketons **13** (40%).

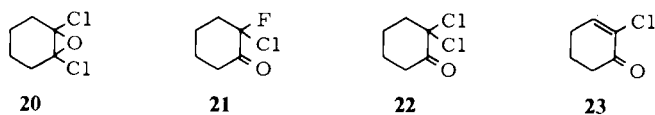


Auch die symmetrisch disubstituierten 2,3-Dichloroxirane **14a** und **b** reagierten mit Silber-Ionen nur an einer der beiden C-Cl-Bindungen. Als Reaktionsprodukte wurden die Fluor-chlorketone **17a** (61%) bzw. **17b** (28%), die α,α -Dichlorketone **19a** (28%) bzw. **19b** (23%) sowie die α,β -ungesättigten α -Chlorketone **18a** (11%) bzw. **18b** (46%) erhalten (Schema 2). Den Reaktionsverlauf formulieren wir über die kationischen Zwischenstufen **15** und **16**. Dem Ketocarbenium-Ion **16** stehen drei Wege zur Weiterreaktion offen, nämlich Reaktion mit dem BF_4^- -Anion zu **17**, Deprotonierung zu **18** und Chlorabstraktion aus **14** unter Bildung von **19**. Das Ausmaß der Deprotonierungsreaktion **16** \rightarrow **18** ist offenbar stark beeinflusst durch die Natur der entstehenden Doppelbindung: das α,β -ungesättigte Chlorketon **18a** mit endständiger Doppelbindung wurde nur mit 11%, das Keton **18b** mit innenständiger Doppelbindung dagegen mit 46% Ausbeute erhalten.

Schema 2



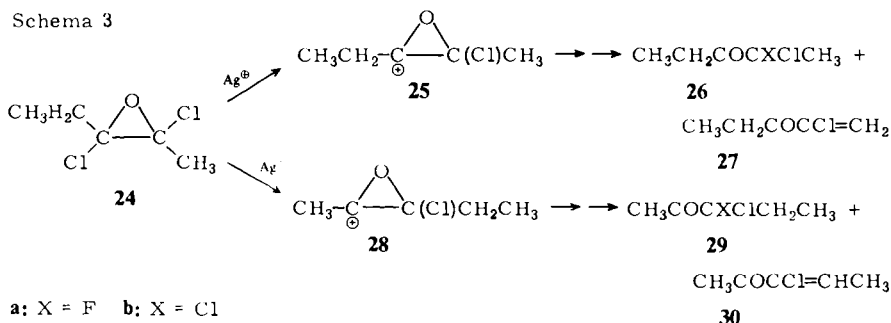
Das bicyclische 2,3-Dichloroxiran **20** reagierte ganz analog wie die monocyclischen Epoxide **14**. Es lieferte das Fluor-chlorketon **21** (35%), das α,α -Dichlorketon **22** (24%) und als Hauptprodukt das α,β -ungesättigte Chlorketon **23** (41%) mit innenständiger Doppelbindung.



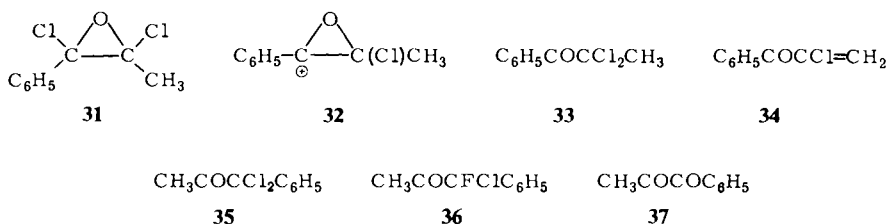
In dem unsymmetrisch disubstituierten 2,3-Dichloroxiran **24** trat ebenfalls nur einer der beiden Chlorsubstituenten mit dem Silber-Ion in Reaktion. Dabei wurden offenbar die beiden möglichen Epoxy-carbenium-Ionen **25** und **28** (Schema 3) zu gleichen Anteilen

len gebildet, da die Summe der Folgeprodukte **26a** (14%), **26b** (26%) und **27** (10%) einerseits und der Folgeprodukte **29a** (15%), **29b** (15%) und **30** (20%) andererseits jeweils gleich war. Ähnlich wie bei der Umsetzung von **14a** und **14b** war auch bei der Reaktion von **24** das α,β -ungesättigte Chlorketon **30** mit innenständiger Doppelbindung in höherer Ausbeute (20%) entstanden als dessen Isomer **27** (10%) mit endständiger Doppelbindung.

Schema 3



Aus der Umsetzung des unsymmetrisch disubstituierten 2,3-Dichloroxirans **31** konnten keine fluorierten Produkte erhalten werden. GC-Analyse des Rohproduktes zeigte die Anwesenheit von **33** (15%) und von **34** (51%) sowie einige nicht zugeordnete Peaks. Die beiden identifizierten Produkte entstanden offenbar durch selektiven Angriff von Silber-Ionen an der phenylsubstituierten C-Cl-Bindung unter Bildung des stabileren Epoxycarbenium-Ions **32** und den zuvor formulierten Folgereaktionen.



Von den in dieser Arbeit erhaltenen α -Chlor- und α,α -Dichlorketonen reagierte nur **8b** mit Silbertetrafluorborat, wobei in einer langsamen Reaktion das α -Fluorketon **7b** gebildet wurde. Ebenso ergab das unabhängig synthetisierte Dichlorketon **35** eine Reaktion mit Silbertetrafluorborat. Die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 lieferte 28% des Fluor-chlorketons **36**, die Umsetzung im Verhältnis 1:2 dagegen ergab nur das Diketon **37**.

Der Austausch von Chlor gegen Fluor mittels Silbertetrafluorborat ist nach diesen Ergebnissen offenbar begrenzt auf solche α -Chlorketone, in welchen der Chlorsubstituent benzylich gebunden ist. Die vorstehend beschriebenen Umsetzungen von chlorierten Oxiranen mit Silbertetrafluorborat stellen somit einen neuen Syntheseweg dar für α -Fluor- bzw. α -Fluor- α -chlorketone. Sie ergänzen andere Synthesemethoden wie die Herstellung von α -Fluorketonen aus α -Chlorketonen mit Kaliumfluorid⁹⁾, welche

unseres Wissens nur ausgehend von tertiären α -Chlorketonen zu Fluorketonen führte, sowie die Herstellung von α -Fluor- α -chlorketonen aus α -Brom- α -chlorketonen mittels HgF_2^9 , welche ebenfalls auf bestimmte Ketonstrukturen begrenzt ist.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen, dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

Geräte: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren: Gerät Bruker WP-60. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – Massenspektren und GC-MS-Analysen: Varian MAT-111. – Analytische Gaschromatographie: Varian Aerograph 1445-1. – Präparative Gaschromatographie (Präp. GC): Perkin-Elmer-Gerät F-21.

Darstellung von chlorierten Oxiranen und von 1,1-Dichlor-1-phenyl-2-propanon (35)

2-Chlor-2,3-dimethyloxiran (**4a**)⁴⁾, 2-Chlor-2-methyl-3-phenyloxiran (**4b**)⁴⁾, 2-Chlor-3-methyl-2-phenyloxiran (**4c**)¹⁰⁾ und 2-Chlor-3-ethyloxiran (**4e**)⁴⁾ wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt und lagen als *cis-trans*-Gemische vor. *trans*-2,3-Dichloroxiran (**9**), *trans*-2,3-Dichlor-2-methyloxiran (**10**), *trans*-2,3-Dichlor-2,3-dimethyloxiran (**14a**) und 1,6-Dichlor-7-oxabicyclo-[4.1.0]heptan (**20**) standen aus früheren Untersuchungen^{1b)} zur Verfügung.

2-tert-Butyl-2-chloroxiran (4d): Ein Gemisch von 11.8 g (0.10 mol) 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten und 21.0 g (0.12 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 100 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. 18 h gerührt, dann auf 0°C abgekühlt, die gebildete *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert und mit 20 ml kaltem Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 50 ml 5proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 10proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 44–45°C/23 Torr, Schmp. 22°C, Ausb. 8.1 g (60.5%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.09$ (s; 9H), 3.01 (s; 2H). – IR (CDCl_3): 2980, 2940, 2915, 2880, 1480, 1460, 1395, 1370, 1345, 1240, 1210, 1070, 1030, 1020, 795 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$ (134.6) Ber. C 53.54 H 8.24 Cl 26.34 Gef. C 53.45 H 8.17 Cl 26.30

trans-2,3-Dichlor-2,3-diethyloxiran (14b): Ein Gemisch von 35.21 g (0.43 mol) 3-Hexin und 220 ml Trichlormethan wurde unter Rühren mit 130 g (0.47 mol) Iodbenzoldichlorid versetzt und nach Abklingen der exothermen Reaktion noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das gebildete (*E*)-3,4-Dichlor-3-hexen wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Sdp. 64°C/39 Torr, Ausb. 45.1 g (69%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.12$ (t, $J = 7.25$ Hz; 6H), 2.58 (q; 4H) [Lit.¹¹⁾ $\delta = 1.12$ (t; 6H), 2.58 (q; 4H)]. – Ein Gemisch von 40.0 g (0.26 mol) (*E*)-3,4-Dichlor-3-hexen und 61.0 g (0.35 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 230 ml absol. Dichlormethan wurde unter Rühren 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure wurde abfiltriert und das Filtrat nacheinander mit 10proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 10proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. im Rotationsverdampfer wurde **14b** über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Sdp. 64.5°C/36 Torr, Ausb. 37.5 g (85%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): ABX_3 -System, $\delta_A = 2.16$, $\delta_B = 2.33$, $\delta_X = 1.21$ ($J_{AB} = -14.72$, $J_{AX} = 7.42$, $J_{BX} = 6.92$ Hz). – IR (Film): 2985, 2948, 2890, 1463, 1440, 1382, 1270, 1110, 1023, 1011, 954, 933, 811, 752, 720, 655 cm^{-1} . – MS (rel. Int. %): $m/e = 172, 170, 168$ (0.5, 1, 2) M^+ , 134, 132 (2, 4) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 57 (100) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (169.1) Ber. C 42.63 H 5.96 Cl 41.94 Gef. C 42.74 H 5.84 Cl 41.87

trans-2,3-Dichlor-2-ethyl-3-methyloxiran (**24**): Ein Gemisch von 30.0 g (0.44 mol) 2-Pentin und 200 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit 134.2 g (0.50 mol) Iodbenzoldichlorid versetzt und nach Abklingen der exothermen Reaktion noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. (*E*)-2,3-Dichlor-2-pentin wurde durch Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne isoliert. Sdp. 52°C/50 Torr, Ausb. 49.1 g (81%). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.12 (t, *J* = 7.69 Hz; 3H), 2.21 (t, *J* = 0.92 Hz; 3H), 2.53 (qq, *J* = 7.69 und 0.9 Hz; 2H) [Lit.¹²] 1.10 (t, *J* = 7.6 Hz; 3H), 2.19 (t, *J* < 1 Hz; 3H), 2.55 (q, *J* = 7.6 Hz; 2H)]. – Ein Gemisch von 40.0 g (0.29 mol) (*E*)-2,3-Dichlor-2-pentin und 63.3 g (0.37 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Dichlormethan wurde unter Rühren 7 h unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure wurde abfiltriert und das Filtrat nacheinander mit 10proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 10proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, und aus dem Rückstand wurde **24** chromatographisch isoliert (Kolonne 2.7 × 70 cm; Kieselgel 60; Pentan; Wasserkühlung). Ausb. 32.7 g (73%). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): ABX₃-System, δ_A = 2.14, δ_B = 2.18, δ_X = 1.23 (*J*_{AB} = -14.72, *J*_{AX} = 6.96, *J*_{BX} = 7.14 Hz); δ = 2.08 (s, 3H). – IR (Film): 2983, 2822, 1461, 1437, 1380, 1265, 1101, 1079, 1059, 979, 924, 793, 717 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 158, 156, 154 (-, 0.9, 1.6) M⁺, 57 (52) [C₃H₅O]⁺, 43 (100) [CH₃CO]⁺.

C₃H₅Cl₂O (155.0) Ber. C 38.74 H 5.20 Cl 45.74 Gef. C 38.62 H 5.13 Cl 45.52

cis-2,3-Dichlor-2-methyl-3-phenyloxiran (**31**): Zu 369.0 g (1.8 mol) Phosphorpentachlorid wurden bei Raumtemp. unter Rühren 274.0 g (1.63 mol) (1-Chlorethyl)phenylketon getropft. Anschließend wurde 2 h auf 120°C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dichlormethan wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand i. Vak. destilliert und die Fraktion vom Sdp. 112–120°C/20 Torr (341.6 g) gesammelt. – Zu 182 g der obigen Fraktion wurde eine Lösung von 73 g (1.3 mol) Kaliumhydroxid in 360 ml Ethanol gegeben und das Gemisch 1 h auf 80°C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Dichlormethan wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 112–118°C/20 Torr, Ausb. 110.0 g, bestand aufgrund einer GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) aus zwei Komponenten im Verhältnis 1:1. – ¹H-NMR-Analyse (CDCl₃, TMS) der Fraktion zeigte die Signale von (*Z*)-1,2-Dichlor-1-phenyl-1-propen (δ = 2.15, s, 3H; 7.36, m, 5H; Lit.¹¹) δ = 2.15, s, 3H; 7.34, m, 5H) und von (*E*)-1,2-Dichlor-1-phenyl-1-propen (δ = 2.42, s, 3H; 7.25–7.53, m, 5H; Lit.¹¹) δ = 2.98, s, 3H; 7.20–7.55, m, 5H). Ein Gemisch von 100.0 g (0.53 mol) der obigen Destillatfraktion und 120.0 g (0.75 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 270 ml Dichlormethan wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert und mit wenig kaltem Dichlormethan gewaschen. Die gleiche Behandlung wurde mit dem Filtrat durch Zusatz von 60 g (0.37 mol) bzw. 30 g (0.19 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure noch zweimal wiederholt. Das Filtrat aus der zweiten Wiederholung wurde im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen, die Lösung nacheinander mit 5proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 10proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und das Epoxid **31**¹³) i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Sdp. 65°C/0.06 Torr, Ausb. 48.3 g (45%). Eine Probe wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie weiter gereinigt (Kieselgel, Benzol/Isohexan 1:1). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.63 (s; 3H), 7.33–7.53 (m;

5H). – IR (Film): 3070, 3040, 3000, 2940, 1490, 1450, 1380, 1255, 1220, 1115, 1090, 1075, 1005, 935, 910, 890, 775, 750, 690 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ (203.1) Ber. C 53.23 H 3.97 Cl 34.92 Gef. C 53.07 H 3.90 Cl 34.90

1,1-Dichlor-1-phenyl-2-propanon (35): Der Rückstand aus obiger Destillation wurde 1 h auf 140°C erhitzt, um noch vorhandenes Epoxid **31** zu isomerisieren. Dann wurde **35** i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Sdp. $65-70^\circ\text{C}/0.03$ Torr, Ausb. 32.5 g (30%). Eine Probe wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie weiter gereinigt (Kieselgel, Benzol/Isohexan 1:1). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.31$ (s; 3H), 7.35–7.74 (m; 5H) [Lit.¹⁴⁾ $\delta = 2.25$ (s; 3H)]. – IR (Film): 3090, 3070, 3030, 1750–1735, 1495, 1450, 1425, 1360, 1320, 1290, 1260, 1170, 1080, 1030, 1000, 855, 820, 790 cm^{-1} (Lit.¹⁴⁾ 1750–1735 cm^{-1}). – MS (rel. Int. %): $m/e = 206, 204, 202$ (2, 6.3, 7.9) M^+ , 169, 167 (6.4, 18.4) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 163, 161, 159 (10.6, 53.1, 78.5) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$, 132 (27.7) $[\text{M} - \text{Cl}_2]^+$, 126, 124 (7.4, 13.9) $[\text{M} - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$, 89 (43.8) $[\text{C}_7\text{H}_5]^+$, 77 (23.1) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

Umsetzungen von chlorierten Oxiranen mit AgBF_4 : Das kristallisierte AgBF_4 wurde bei Raumtemp. in Ether gelöst, wobei sich zwei flüssige Phasen bildeten. Dazu wurde unter Rühren und Kühlen eine Lösung des chlorierten Epoxids in Ether getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rohprodukt mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumchloridlösung versetzt, die Etherschicht abgetrennt, die wäßrige Schicht mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherlösungen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wurde weitgehend abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch analysiert und anschließend mittels präp. GC aufgetrennt.

*Umsetzung von **4a** mit AgBF_4* : Zu einer Lösung von 5.00 g (25.7 mmol) AgBF_4 in 20 ml Ether wurde bei -30°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.65 g (25 mmol) **4a** in 10 ml Ether getropft. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte noch 1 h. Nach der Aufarbeitung wurde der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Als Rückstand blieben 2.40 g einer gelblichen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Anwesenheit von **7a** (68%; Ret.-Zeit 3.5 min) und **8a** (32%; Ret.-Zeit 8.2 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8×300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

3-Fluor-2-butanon (7a): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.47$ (dd, $J = 24.0$ und 7.0 Hz; 3H), 2.27 (c, $J = 4.0$ Hz; 3H), 4.85 (dq, $J = 50.0$ und 7.0 Hz; 1H) [Lit.¹⁵⁾ $\delta = 1.41$ (dd, $J = 23.94$ und 6.90 Hz; 3H), 2.17 (d, $J = 4.41$ Hz; 3H), 4.86 (dq, $J = 49.43$ und 6.90 Hz; 1H)]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -182.73$ (dq, $^2J_{\text{F,H}} = 50.0$ Hz, 1H; $^3J_{\text{F,H}} = 24.0$ Hz, 3H; $^4J_{\text{F,H}} = 4.0$ Hz, 3H). – IR (Film): 1755 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. %): $m/e = 90$ (60) M^+ , 70 (18) $[\text{M} - \text{HF}]^+$, 55 (46) $[\text{CH}_2 = \text{CHCO}]^+$, 47 (50) $[\text{CH}_3\text{CHF}]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

3-Chlor-2-butanon (8a): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.70$ (d, $J = 6.8$ Hz; 3H), 2.47 (s; 3H), 4.61 (q, $J = 6.8$ Hz; 1H). Die Identität wurde durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und der Retentionszeit mit denen einer käuflichen Probe festgestellt.

*Umsetzung von **4b** mit AgBF_4* : Zu einer Lösung von 1.94 g (10 mmol) AgBF_4 in 20 ml Ether wurde bei -30°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 1.68 g (10 mmol) **4b** in 10 ml Ether getropft. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und noch 1 h rühren. Nach der Aufarbeitung wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand verblieben 1.50 g einer braunen, viskosen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Anwesenheit von **7b** (62%; Ret.-Zeit 15.2 min) **8b** (12%; Ret.-Zeit 21.5 min) sowie von drei weiteren Peaks. Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

1-Fluor-1-phenyl-2-propanon (7b): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.23$ (d, $J = 4.0$ Hz; 3H), 5.66 (d, $J = 48.7$ Hz; 1H), 7.39 (s; 5H) [Lit. 16]. $\delta = 5.26$ (d, $J = 46.0$ Hz; 1H)]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -183.34$ (dq, $^2J_{\text{F,H}} = 49.0$ Hz, 1H; $^4J_{\text{F,H}} = 4.0$ Hz, 3H). – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 152$ (13) M^+ , 109 (66) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

1-Chlor-1-phenyl-2-propanon (8b): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.17$ (s; 3H), 5.35 (s; 1H), 7.37 (s; 5H). – IR (Film): 3060, 3030, 1715–1740, 1490, 1450, 1415, 1360, 1285, 1260, 1195, 1155, 1075, 1030, 820 cm^{-1} . – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 170$, 168 (2, 4) M^+ , 133 (7) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 127, 125 (7, 17) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$. Die Identität wurde durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und der Retentionszeit mit denen einer authentischen 17) Probe festgestellt.

Umsetzung von 4c mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 1.27 g (6.5 mmol) AgBF_4 in 15 ml Ether wurde bei -30°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 1.1 g (6.5 mmol) **4c** in 10 ml Ether getropft. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte noch 30 min. Nach der Aufarbeitung wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand verblieben 0.88 g einer braunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Anwesenheit von **7c** (83%; Ret.-Zeit 17.8 min), **8c** (8%; Ret.-Zeit 22.7 min) sowie von drei weiteren Peaks. Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

2-Fluor-1-phenyl-1-propanon (7c): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.66$ (dd, $J = 23.98$ und 6.78 Hz; 3H), 5.70 (dq, $J = 48.70$ und 6.78 Hz; 1H), 7.20–7.60 (m; 3H), 7.90–8.10 (m; 2H) [Lit. 16]. $\delta = 5.63$ (dq, $J_{\text{F,H}} = 48.0$ Hz; 1H)]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -182.90$ (dq, $^2J_{\text{F,H}} = 48.70$ Hz, 1H; $^3J_{\text{F,H}} = 23.98$ Hz, 3H). – IR (Film): 1690 cm^{-1} (C=O).

2-Chlor-1-phenyl-1-propanon (8c): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.74$ (d, $J = 6.6$ Hz; 3H), 5.24 (q; 1H), 7.40–7.64 (m; 3H), 7.90–8.10 (m; 2H) [Lit. 18]. $\delta = 1.65$ (d; 3H), 5.1 (q; 1H)]. – IR (Film): 1700 cm^{-1} (C=O) [Lit. 18]. 1690 cm^{-1} (C=O)]. – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 170$, 168 (0.6, 1.6) M^+ , 105 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$, 77 (41) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

Umsetzung von 4d mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 5.36 g (27 mmol) AgBF_4 in 30 ml Ether wurde bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 3.5 g (25 mmol) **4d** in 30 ml Ether getropft. Es wurde noch 1 h gerührt und nach der Aufarbeitung der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Als Rückstand blieben 2.82 g einer gelblichen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Anwesenheit von **7d** (78%; Ret.-Zeit 11 min) und **8d** (22%; Ret.-Zeit 19.2 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8×300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten.

1-Fluor-3,3-dimethyl-2-butanon (7d): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.23$ (s; 9H), 5.13 (d, $J = 48.0$ Hz; 2H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -231.72$ (t, $^2J_{\text{F,H}} = 45.77$ Hz). – IR (Film): 1730 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 85$ (22) $[(\text{CH}_3)_3\text{CCO}]^+$, 61 (10) $[\text{FCH}_2\text{CO}]^+$, 57 (100) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]^+$, 33 (9) $[\text{CH}_2\text{F}]^+$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 7d: Schmp. $145-146^\circ\text{C}$ (aus Cyclohexan).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FN}_4\text{O}_4$ (298.3) Ber. C 48.32 H 5.07 F 6.37 N 18.78
Gef. C 48.47 H 5.08 F 6.28 N 18.96

1-Chlor-3,3-dimethyl-2-butanon (8d): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.22$ (s; 9H), 4.44 (s; 2H) (Lit. 19) $\delta = 1.18$ und 4.16). – IR (Film): 1725 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 136$, 134 (0.5, 1.2) M^+ , 85 (24) $[(\text{CH}_3)_3\text{CCO}]^+$, 79, 77 (2.3, 2.8) $[\text{ClCH}_2\text{CO}]^+$, 57 (100) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]^+$, 51, 49 (3, 5) $[\text{ClCH}_2]^+$.

Umsetzung von 4e mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 5.0 g (26 mmol) AgBF_4 in 20 ml Ether wurde bei -30°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.73 g (26 mmol) **4e** in 10 ml Ether getropft.

Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte noch 30 min. Nach der Aufarbeitung wurde der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Als Rückstand blieben 2.37 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 4 °C/min) zeigte die Anwesenheit von **7e** (45%; Ret.-Zeit 3.7 min) und **8e** (55%; Ret.-Zeit 7.2 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 3 °C/min) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

2-Fluorbutanal (7e): ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): A₃LMXY-System, δ_A = 1.05, δ_L = 1.68, δ_M = 1.82, δ_X = 4.67, δ_Y = 9.75 (J_{AL} = 7.5, J_{AM} = 6.8, J_{LM} = -3.5 ± 1.0, J_{LX} = 5.45, J_{LF} = 24.4, J_{MX} = 6.83, J_{MF} = 24.4, J_{XY} = 0.91, J_{YF} = 6.22, J_{XF} = 48.8 Hz) [Lit.²⁰] δ = 9.70 (J_{HF} = 5 Hz), 4.4 (J_{HF} = 51 Hz)]. - ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃): δ = -201.50 (dtd, ²J_{F,H} = 48.8 Hz, 1H; ³J_{F,H} = 24.4 Hz, 2H; ³J_{F,H} = 6.22 Hz, 1H). - IR (Film): 1750 cm⁻¹ (C=O) [Lit.²⁰] 1750 cm⁻¹ (C=O)]. - MS (rel. Int. %): m/e = 90 (1.8) M⁺, 70 (67.5) [M - HF]⁺, 62 (92.5) [M - CO]⁺, 61 (100) [M - HCO]⁺, 42 (30) [C₃H₆]⁺, 41 (92.5) [C₃H₃]⁺.

2-Chlorbutanal (8e): ¹H-NMR (CDCl₃, CFCl₃): A₃LMXZ-System, δ_A = 1.07, δ_L = 1.95, δ_M = 2.03, δ_X = 4.14, δ_Z = 9.49 (J_{AL} = 7.5, J_{AM} = 6.8, J_{AX} = 0, J_{AZ} = 0, J_{LM} = -3.5, J_{LX} = 7.4, J_{MX} = 5.8, J_{XZ} = 2.38 Hz). - IR (Film): 1735 cm⁻¹ (C=O). - MS (rel. Int. %): m/e = 108, 106 (1, 1.75) M⁺, 80, 78 (12.5, 52.5) [M - CO]⁺, 79, 77 (9.25, 18.75) [M - HCO]⁺, 70 (27.5) [M - HCl]⁺, 42 (100) [C₃H₆]⁺, 41 (95) [C₃H₃]⁺. Die Identität wurde durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums und der Retentionszeit mit denen einer authentischen²¹) Probe festgestellt.

Versuch zur Umsetzung von 9 mit AgBF₄: Zu einer Lösung von 1.37 g (7.0 mmol) AgBF₄ in 10 ml Ether wurde bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 0.72 g (6.4 mmol) **9** in 10 ml Ether getropft. Es wurde 3 d gerührt und nach der Aufarbeitung der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Als Rückstand blieben 1.1 g einer braunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 4 °C/min) und ¹H-NMR-Analyse zeigten neben Ether nur die Anwesenheit von unumgesetztem **9**.

Umsetzung von 10 mit AgBF₄: Zu einer Lösung von 9.75 g (50 mmol) AgBF₄ in 40 ml Ether wurde bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 5.08 g (40 mmol) **10** in 10 ml Ether getropft. Es wurde noch 5 h gerührt und nach der Aufarbeitung der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Als Rückstand blieben 3.6 g einer bräunlichen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 500 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 4 °C/min) zeigte die Anwesenheit von **12** (60%; Ret.-Zeit 5.2 min) und **13** (40%; Ret.-Zeit 9.2 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8 × 500 cm, 5% Polyphenylether auf Chromosorb G; 60–160 °C bei 3 °C/min) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

1-Chlor-1-fluor-2-propanon (12): ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.33 (d, J = 2.80 Hz; 3H), 6.17 (d, J = 51.64 Hz; 1H) [Lit.¹⁵] δ = 2.33 (d, J = 2.77 Hz), 6.33 (d, J = 50.84 Hz)]. - ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃): δ = -147.16 (dq, ²J_{F,H} = 51.60, 1H, ⁴J_{F,H} = 2.50 Hz, 1H). - IR (Film): 1755 cm⁻¹ (C=O). - MS (rel. Int. %): m/e = 112, 110 (0.6, 1.6) M⁺, 75 (13) [M - Cl]⁺, 69, 67 (6.1, 3.2) [M - CH₃CO]⁺, 43 (100) [CH₃CO]⁺.

1,1-Dichlor-2-propanon (13) wurde durch Vergleich der GC-Retentionszeit und der ¹H-NMR-Daten mit denen einer authentischen Probe⁶) identifiziert.

Umsetzung von 14a mit AgBF₄: Zu einer Lösung von 19.5 g (100 mmol) AgBF₄ in 100 ml Ether wurde bei Raumtemp. innerhalb von 15 min eine Lösung von 7.0 g (50 mmol) **14a** in 20 ml Ether getropft. Es wurde noch 2 h gerührt und nach der Aufarbeitung der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Als Rückstand blieben 4.82 g einer gelbgrünen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160 °C bei

4°C/min) zeigte die Anwesenheit von **17a** (61%; Ret.-Zeit 4.4 min), **19a** (28%; Ret.-Zeit 7 min) und **18a** (11%; Ret.-Zeit 9.2 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 3°C/min) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

3-Chlor-3-fluor-2-butanon (17a): ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.96 (d, *J* = 20 Hz; 3H), 2.37 (d, *J* = 4 Hz; 3H) [Lit.⁹⁾ δ = 1.62 (d, *J* = 20.0 Hz; 3H), 2.02 (d, *J* = 4.0 Hz; 3H)]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃): δ = –110.67 (q, ³*J*_{F,H} = 22.88, ⁴*J*_{F,H} = 4.00 Hz; je 3H). – IR (CCl₄): 1740 cm^{–1} (C=O). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 126, 124 (3.4, 11) M⁺, 89 (24) [M – Cl]⁺, 83, 81 (6, 17) [CH₃CFCl]⁺, 43 (100) [CH₃CO]⁺.

3,3-Dichlor-2-butanon (19a) wurde durch Vergleich der GC-Retentionszeiten und der ¹H-NMR-Daten mit denen einer authentischen Probe⁶⁾ identifiziert.

3-Chlor-3-buten-2-on (18a): ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.38 (s; 3H), 5.85 (d; *J* = 1.5 Hz; 1H), 6.31 (d; *J* = 1.5 Hz; 1H). – IR (CCl₄): 3080, 2940, 1720, 1585, 1480, 1450, 1260, 1085, 1025, 700, 685 cm^{–1}. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 106, 104 (11.4, 36.1) M⁺, 91, 89 (2.5, 6.7) [M – CH₃]⁺, 69 (3) [M – Cl]⁺, 63, 61 (5, 16.6) [M – CH₃CO]⁺, 43 (100) [CH₃CO]⁺. – Die Substanz polymerisiert im unverdünnten Zustand.

Umsetzung von 14b mit AgBF₄: Zu einer Lösung von 5.0 g (26 mmol) AgBF₄ in 40 ml Ether wurde bei 0°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 4.4 g (26 mmol) **14b** in 10 ml Ether getropft und danach das Gemisch unter Rühren 3 h auf 30°C erwärmt. Nach der Aufarbeitung wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand blieben 3.3 g einer grünlichen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 350 cm, 2.5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) zeigte die Anwesenheit von **17b** (28%; Ret.-Zeit 4.6 min), **19b** (23%; Ret.-Zeit 6.1 min) und **18b** (46%; Ret.-Zeit 7.9 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 3°C/min) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

4-Chlor-4-fluor-3-hexanon (17b): ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz; 3H), 1.14 (t, *J* = 7.3 Hz; 3H), 2.09 (dq, *J* = 7.2 und 22.89 Hz; 2H), 2.80 (dq, *J* = 7.3 und 3.5 Hz; 2H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃): δ = –123.04 (t, ³*J*_{F,H} = 22.89 Hz; 2H). – IR (Film): 1745 cm^{–1} (C=O). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 154, 152 (1, 4) M⁺, 97, 95 (3, 10) [CH₃CH₂CFCl]⁺, 57 (100) [CH₃CH₂CO]⁺.

C₆H₁₀ClFO (152.6) Ber. C 47.23 H 6.61 Cl 23.23 F 12.45

Gef. C 47.39 H 6.60 Cl 23.23 F 12.30

4,4-Dichlor-3-hexanon (19b): *n*_D²² 1.4442 (Lit.²²⁾ *n*_D²² 1.4444. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.17 (t, *J* = 7.2 Hz; 6H), 2.38 (q, *J* = 7.2 Hz; 2H), 3.01 (q, *J* = 7.2 Hz; 2H). – IR (Film): 1740 cm^{–1} (C=O). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 172, 170, 168 (1, 3, 5) M⁺, 134, 132 (6, 11) [M – HCl]⁺, 115, 113, 111 (2, 9, 15) [CH₃CH₂CCl₂]⁺, 57 (100) [CH₃CH₂CO]⁺.

4-Chlor-4-hexen-3-on (18b): ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.13 (t, *J* = 7.14 Hz; 3H), 1.98 (d, *J* = 6.96 Hz; 3H), 2.78 (q, *J* = 7.14 Hz; 2H), 7.05 (q, *J* = 6.96 Hz; 1H). – IR (Film): 2990, 2955, 1695, 1462, 1380, 1351, 1296, 1276, 1194, 1171, 1104, 1060, 948, 892, 853, 794, 699 cm^{–1}. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 134, 132 (18, 27) M⁺, 105, 103 (25, 100) [CH₃CH=C(Cl)CO]⁺, 77, 75 (28, 59) [CH₃CH=CCl]⁺.

C₆H₉ClO (132.6) Ber. C 54.35 H 6.84 Cl 26.74 Gef. C 54.05 H 6.60 Cl 26.73

Umsetzung von 20 mit AgBF₄: Zu einer Lösung von 9.15 g (47 mmol) AgBF₄ in 10 ml Ether wurde bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 2.94 g (18 mmol) **20** in 10 ml Ether getropft. Es wurde noch 2 h gerührt und nach der Aufarbeitung der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand blieben 2.0 g einer hellbraunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glas-

säule 0.3×350 cm, 2,5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) zeigte die Anwesenheit von **21** (35%; Ret.-Zeit 20.7 min), **22** (24%; Ret.-Zeit 25.5 min) und **23** (41%; Ret.-Zeit 29.0 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8×450 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 170°C) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

2-Chlor-2-fluor-cyclohexanon (21): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.95$ (mc; 4H), 2.65 (mc; 4H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -115.00$ (Lit.²³) $\delta = -112.00$. – IR (Film): 1950, 1870, 1740, 1450, 1430, 1340, 1310, 1230, 1155, 1115, 1090, 1070, 1010, 990, 950, 895, 835, 760, 730 cm^{-1} . – MS (rel. Int. %): $m/e = 152, 150$ (6, 17) M^+ , 115 (11) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 114 (6) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 55 (100) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{ClFO}$ (150.6) Ber. C 47.86 H 5.35 Cl 23.54 F 12.62
Gef. C 47.59 H 5.44 Cl 23.47 F 12.36

2,2-Dichlor-cyclohexanon (22): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.90$ (mc; 4H), 2.72 (mc; 4H). – IR (Film): 1745 cm^{-1} (C=O) [Lit.²⁴] 1746 cm^{-1} (C=O)]. – MS (rel. Int. %): $m/e = 170, 168, 166$ (4, 10, 11) M^+ , 133, 131 (3, 8) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 132, 130 (3, 7) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 55 (100) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$.

2-Chlor-2-cyclohexen-1-on (23): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.04$ (mc; 2H), 2.44 (mc; 4H), 7.16 (t; $J = 4.30$ Hz; 1H). – IR (Film): 1700 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C) [Lit.²⁵] 1700 cm^{-1} (C=O)]. – MS (rel. Int. %): $m/e = 132, 130$ (27, 94) M^+ , 104, 102 (24, 86) $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 67 (100) $[\text{C}_5\text{H}_7]^+$.

Umsetzung von 24 mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 5.00 g (25 mmol) AgBF_4 in 500 ml Ether wurde bei 0°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 4.00 g (26 mmol) **24** in 10 ml Ether getropft und danach das Gemisch noch 30 min gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand blieben 2.7 g einer bräunlichen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×350 cm, 2,5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) zeigte die Anwesenheit von **26a** (14%; Ret.-Zeit 3.4 min), **26b** (26%; Ret.-Zeit 5.0 min), **27** (10%; Ret.-Zeit 5.4 min), **29a** (15%; Ret.-Zeit 3.5 min), **29b** (15%; Ret.-Zeit 5.2 min) und **30** (20%; Ret.-Zeit 6.3 min). Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8×350 cm, 5% SP-1000 auf Chromosorb G; 60–160°C bei 5°C/min) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

2-Chlor-2-fluor-3-pentanon (26a): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.14$ (t, $J = 7.04$ Hz; 3H), 1.99 (d, $J = 19.28$ Hz; 3H), 2.79 (dq, $J = 7.04$ und 1.28 Hz; 2H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -123.04$ (q, $^3J_{\text{F,H}} = 19.28$ Hz). – IR (Film): 2995, 2952, 2885, 1745, 1460, 1409, 1379, 1357, 1157, 1090, 1050, 1028, 975, 895, 761, 680 cm^{-1} . – MS (rel. Int. %): $m/e = 140, 138$ (1.5, 3) M^+ , 103 (18) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 83, 81 (7, 18) $[\text{CH}_3\text{CFCl}]^+$, 57 (100) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}]^+$.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{ClFO}$ (138.6) Ber. C 43.34 H 5.82 Cl 25.58 F 13.71
Gef. C 43.19 H 5.78 Cl 25.90 F 13.49

2,2-Dichlor-3-pentanon (26b): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.19$ (t, $J = 7.32$ Hz; 3H), 2.18 (s; 3H), 2.99 (q; 3H) [Lit.²⁶] $\delta = 1.19$ (t), 2.17 (s), 2.92 (q)]. – IR (Film): 1730 cm^{-1} (C=O).

2-Chlor-1-penten-3-on (27): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.16$ (t, $J = 7.11$ Hz; 3H), 2.82 (q; 2H), 6.02 (d, $J = 1.66$ Hz; 1H), 6.39 (d; 1H). – IR (CDCl_3): 1695 (C=O), 1628 cm^{-1} (C=C). – MS (rel. Int. %): $m/e = 120, 118$ (4, 13) M^+ , 91, 89 (11, 24) $[\text{CH}_2 = \text{CHCICO}]^+$, 57 (100) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}]^+$. – Die Substanz ist unverdünnt unbeständig.

3-Chlor-3-fluor-2-pentanon (29a): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.08$ (t, $J = 7.33$ Hz; 3H), 2.25 (dq, $J = 20.35$ und 7.33 Hz; 2H), 2.38 (d, $J = 3.49$ Hz; 3H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -121.41$ (tq, $^3J_{\text{F,H}} = 20.35$, $^4J_{\text{F,H}} = 3.49$ Hz). – IR (Film): 3470, 2998, 2957, 2899, 1746,

1466, 1431, 1363, 1237, 1160, 983, 916, 841 cm^{-1} . – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 140, 138 (2, 5) \text{M}^+, 102 (4) [\text{M} - \text{HCl}]^+, 43 (100) [\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{ClFO}$ (138.6) Ber. C 43.34 H 5.82 Cl 25.58 F 13.71

Gef. C 43.18 H 5.79 Cl 25.80 F 13.87

3,3-Dichlor-2-pentanon (29b): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.18$ (t, $J = 7.14$ Hz; 3H), 2.35 (q; 2H), 2.53 (s; 3H). – IR (CCl_4): 1730 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 158, 156, 154 (0.5, 2, 4) \text{M}^+, 43 (100) [\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ (155.0) Ber. C 38.74 H 5.20 Cl 45.74 Gef. C 38.62 H 5.10 Cl 45.68

3-Chlor-3-penten-2-on (30): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.99$ (d, $J = 6.81$ Hz; 3H), 2.41 (s; 3H), 7.07 (q; 1H). – IR (CDCl_3): 1695 (C=O), 1628 cm^{-1} (C=C). – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 120, 118 (33, 100) \text{M}^+, 105, 103 (21, 63) [\text{M} - \text{CH}_3]^+, 77, 75 (20, 58) [\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+, 43 (95) [\text{CH}_3\text{CO}]^+$. – Die Substanz ist unverdünnt unbeständig.

Umsetzung von 31 mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 0.90 g (4.6 mmol) AgBF_4 in 20 ml Ether wurde bei -20°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 0.85 g (4.2 mmol) **31** in 10 ml Ether getropft und anschließend das Gemisch noch 1 h bei 0°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand verblieben 0.59 g einer viskosen braunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Anwesenheit von **33** (15%; Ret.-Zeit 15.0 min), **34** (51%; Ret.-Zeit 22.0 min) sowie von zwei weiteren, nicht identifizierten Komponenten. Präp. GC-Trennung (Glassäule 0.8×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) lieferte die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten:

2,2-Dichlor-1-phenyl-1-propanon (33): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.35$ (s; 3H), 7.35–7.55 (m; 3H), 8.24–8.40 (m; 2H). – IR (Film): 1695 cm^{-1} (C=O). – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 206, 204, 202 (0.09, 0.36, 0.38) \text{M}^+, 168, 166 (0.29, 1.01) [\text{M} - \text{HCl}]^+, 131 (5.7) [\text{M} - \text{HCl}_2]^+, 105 (100) [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+, 77 (35.3) [\text{C}_6\text{H}_5]^+$. Die Identität wurde durch Vergleich von $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Retentionszeit mit denen einer authentischen⁹⁾ Probe festgestellt.

2-Chlor-1-phenyl-2-propen-1-on (34): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.07$ (d, $J = 2$ Hz; 1H), 6.27 (d, $J = 2$ Hz; 1H), 7.33–8.16 (m; 5H) [Lit.²⁷⁾ $\delta = 6.0-6.2$ (m; 2H), 7.2–8.0 (m; 5H)]. – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 168, 166 (6.9, 18.8) \text{M}^+, 131 (6.6) [\text{M} - \text{Cl}]^+, 105 (100) [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+, 77 (54.8) [\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 34: Schmp. $172-173^\circ\text{C}$ (aus Ethanol) (Lit.²⁸⁾ $173-174^\circ\text{C}$).

Umsetzung von 8b mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 1.22 g (6.3 mmol) AgBF_4 in 10 ml Ether wurden unter Rühren bei Raumtemp. 1.04 g (6.2 mmol) **8b** in 10 ml Ether getropft. Die Lösung wurde 6 h gerührt, anschließend aufgearbeitet und der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand verblieben 820 mg einer viskosen braunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Anwesenheit von **7b** (52%), **8b** (26%) sowie von drei weiteren Peaks.

Umsetzung von 35 mit AgBF_4 : Zu einer Lösung von 1.94 g (10 mmol) AgBF_4 in 10 ml Ether wurden unter Rühren bei -50°C 2.02 g (10 mmol) **35** in 10 ml Ether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt und noch 1 h gerührt. Nach dem Aufarbeiten wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand verblieben 1.64 g einer viskosen braunen Flüssigkeit. GC-Analyse (Glassäule 0.3×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Anwesenheit von **36** (28%; Ret.-Zeit 17 min), **37** (13%; Ret.-Zeit 18 min), Ausgangsmaterial **35** (35%; Ret.-Zeit 23 min) sowie drei weitere Peaks. Die Komponenten **36** und **37** wurden mittels präp. GC abgetrennt (Glassäule 0.8×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

l-Chlor-1-fluor-1-phenyl-2-propanon (36): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.35$ (d, $J_{\text{H,F}} = 3.48$ Hz; 3H), 7.25–7.65 (m; 5H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -115.98$ (q, $J_{\text{H,F}} = 3.48$ Hz). – IR (Film): 3070, 3040, 3010, 1745, 1495, 1455, 1425, 1360, 1260, 1220, 1200, 1090, 1070, 1060, 1030, 890, 865, 750, 695, 665 cm^{-1} . – MS (rel. Int. %): $m/e = 188$, 186 (1.2, 2.0) M^+ , 151 (4.4) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 145, 143 (5.6, 16.8) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CO}]^+$, 108 (4.0) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}]^+$, 77 (2.5) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ClFO}$ (186.6) Ber. C 57.93 H 4.32 Cl 19.00 F 10.18

Gef. C 58.00 H 4.38 Cl 18.95 F 10.12

l-Phenyl-1,2-propanedion (37): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.51$ (s; 3H), 7.4–7.6 (m; 3H), 7.9–8.1 (m; 2H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 148$ (5.2) M^+ , 105 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$, 77 (68.4) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 43 (13.2) $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$. Die Identität wurde durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und der Retentionszeit mit der einer authentischen²⁹⁾ Probe festgestellt.

- 1) 1a) *Mittel.* 1: G. Nagendrappa und K. Griesbaum, *Chem. Ind. (London)* **1973**, 902. – 1b) *Mittel.* 2: K. Griesbaum, R. Kibar und B. Pfeffer, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 214.
- 2) Vorgetragen auf dem Second Chemical Congress of the North American Continent, Las Vegas, 24. – 29.08.1980.
- 3) A. Kirmann, P. Duhamel und R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 3264, sowie *Liebigs Ann. Chem.* **691**, 33 (1966).
- 4) A. Kirmann und R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **35**, 3213 (1968).
- 5) R. N. McDonald und T. E. Tabor, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6573 (1967).
- 6) G. Köbrich, J. Grosser und W. Werner, *Chem. Ber.* **106**, 2610 (1973).
- 7) Die hier und im folgenden genannten Prozentzahlen sind relative GC-Prozente, bezogen auf die Summe der Flächen aller GC-Peaks. In einigen Fällen traten auch Peaks von nicht identifizierten Produkten auf, so daß sich die Prozentzahlen der identifizierten Produkte nicht immer zu 100% ergänzen.
- 8) C. L. Liotta und H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2250 (1974).
- 9) B. Modarai und E. Khoshdel, *J. Org. Chem.* **42**, 3527 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 10) A. Kirmann, P. Duhamel und R. Nouri-Bimorghi, *Liebigs Ann. Chem.* **691**, 33 (1966).
- 11) A. Debon, S. Masson und A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2493.
- 12) L. R. Byrd und M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5422 (1970).
- 13) Die Zuordnung der Konfiguration von 31 beruht darauf, daß die Epoxidierung von (Z)-1,2-Dichlor-1-phenyl-1-propen das gleiche Epoxid ergab, während die Epoxidierung von (E)-1,2-Dichlor-1-phenyl-1-propen kein Epoxid, sondern 1,1-Dichlor-1-phenyl-2-propanon lieferte. Die niedrige Ausbeute an Epoxid 31 ist deshalb darauf zurückzuführen, daß nur die Hälfte des eingesetzten 1,2-Dichlor-1-phenyl-1-propens Epoxid lieferte.
- 14) R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 3178.
- 15) B. L. Shapiro, H. L. Lin und M. D. Johnston jr., *J. Magn. Reson.* **9**, 305 (1973).
- 16) E. Elikik und H. Assadi-Far, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **267**, 333 (1968).
- 17) F. G. Bordwell und R. G. Scamehorn, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6751 (1968).
- 18) N. T. Luong Thi, H. Riviere und A. Spassky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2102.
- 19) P. Duhamel, L. Duhamel und J. Gralak, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3641.
- 20) J. Cantacuzene und D. Ricard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1587.
- 21) C. L. Stevens, E. Farkas und B. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2695 (1954).
- 22) F. Reed jr., *J. Org. Chem.* **30**, 2195 (1965).
- 23) J. Cantacuzene, R. Jantzen und D. Ricard, *Tetrahedron* **1972**, 717.
- 24) J. P. Bervelt, R. Ottinger, P. A. Peters, J. Reisse und G. Chiurdoglu, *Spectrochim. Acta, Part A* **24**, 1411 (1968).
- 25) M. F. Grenier-Loustalot, P. Iratcabal, F. Metras und J. Petrisans, *Synthesis* **1976**, 33.
- 26) D. P. Wyman, B. L. Shapiro und P. R. Kaufman, *Can. J. Chem.* **43**, 2432 (1952).
- 27) N. De Kimpe und N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **83**, 507 (1974).
- 28) M. I. Shevchuk, A. A. Grigorenko, A. V. Dombrovskii und S. T. Shpak, *Khim. Org. Soedin. Fosfora, Akad. Nauk SSSR. Otd. Obshch. Tekh. Khim.* **1967**, 14 [*Chem. Abstr.* **69**, 52213r (1968)].
- 29) J. Wegmann und H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1247 (1946).

[339/80]