

Chem. Ber. 114, 3273 – 3280 (1981)

Halogenepoxide, 4¹⁾

Synthese, Stabilität und Umsetzungen von 2-Chlor-2-(1-chloralkyl)oxiranen mit AgBF_4 ²⁾

Karl Griesbaum*, Giu Oan Lie und Erwin Raupp

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 12. Februar 1981

Umsetzungen von 3-Chlorperbenzoesäure mit 2,3-Dichlor-1-buten (**1a**), 2,3-Dichlor-3-methyl-1-buten (**1b**), (*Z*)- und (*E*)-1,2-Dichlor-2-buten (**1c, d**) sowie 1,2-Dichlor-3-methyl-2-buten (**1e**) ergaben die entsprechenden Epoxide (**2a – e**). Diese lagerten sich bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rasch um in die isomeren α, α' -Dichloroketone (**3a** bzw. **b**). Durch Umsetzung mit AgBF_4 wurden aus den Epoxiden α -Chlor- α' -fluoroketone erhalten.

Halogen Epoxides, 4¹⁾

Synthesis, Stability and Reactions of 2-Chloro-2-(1-chloroalkyl)oxiranes with AgBF_4 ²⁾

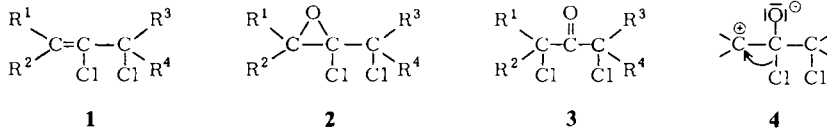
Reactions of 3-chloroperbenzoic acid with 2,3-dichloro-1-butene (**1a**), 2,3-dichloro-3-methyl-1-butene (**1b**), (*Z*)- and (*E*)-1,2-dichloro-2-butene (**1c, d**) and with 1,2-dichloro-3-methyl-2-butene (**1e**) afforded the corresponding epoxides (**2a – e**). They rearranged slowly at room temperature and fast at elevated temperatures to form the corresponding isomeric α, α' -dichloroketones (**3a, b**). Reactions of the epoxides with AgBF_4 produced α -chloro- α' -fluoroketones.

Epoxide, welche am Oxiranring Halogensubstituenten tragen, finden wachsende Aufmerksamkeit z. B. als Zwischenprodukte in Synthesen^{1,3)}, aber auch beim Metabolismus von Verbindungen mit Vinylchloridstrukturen⁴⁾. In vorangehenden Untersuchungen haben wir berichtet über die Synthese von 2-Chlor- sowie von 2,3-Dichloroxiranen^{1,5)} durch Epoxidierung der entsprechenden Chlorolefine mit 3-Chlorperbenzoesäure. In dieser Arbeit haben wir die Methode verwendet zur Epoxidierung der Dichlorolefine **1a – e**.

Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt und ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren im Vergleich zur Epoxidierung von nicht chlorierten Olefinen generell niedrig, jedoch deutlich unterschiedlich für die einzelnen Substrate. Für einen Umsatz von ca. 90% wurden bei **1a** ca. 16 Tage, bei **1b – d** ca. 10 Tage, bei **1e** dagegen nur ca. ein Tag benötigt. Primärprodukte waren in jedem Falle die entsprechenden Epoxide **2**. Je nach deren Stabilität traten jedoch, insbesondere bei längeren Reaktionszeiten, auch die entsprechenden isomeren α, α' -Dichloroketone **3** im Reaktionsgemisch auf.

Die Epoxide **2a – e** wurden als farblose Flüssigkeiten isoliert. Die Zuordnung der Epoxidstrukturen beruht auf der Abwesenheit von Carbonylbanden im IR-Spektrum

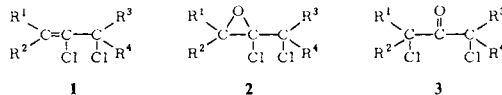
Chem. Ber. 114 (1981)



| | a | b | c | d | e |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| R ¹ | H | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| R ² | H | H | CH ₃ | H | CH ₃ |
| R ³ | H | CH ₃ | H | H | H |
| R ⁴ | CH ₃ | CH ₃ | H | H | H |

sowie auf den ¹H-NMR-Daten (Tab.). Die Signale aller am Epoxidring stehenden Substituenten wurden gegenüber denen im Ausgangsolefin nach höherem Feld verschoben. Für Wasserstoff als Substituent betrug diese Hochfeldverschiebung ca. 2.3–2.7 ppm, für Protonen von Alkylgruppen ca. 0.2–0.7 ppm. Die entsprechenden Signale in den isomeren Ketonen **3** erschienen ebenfalls bei tieferem Feld als in den zugehörigen Epoxiden **2** (Tab.).

Tab.: ¹H-NMR-Daten der Dichlorolefine **1**, der Epoxide **2** und der Ketone **3**



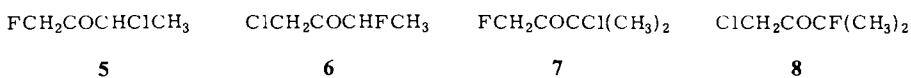
| Nr. | Verbindung | | | | Chemische Verschiebung (δ-Werte) ^{a)} der Protonengruppen | | | |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
| 1a | H | H | H | CH ₃ | 5.55 dd ^{b)} | 5.33 d ^{c)} | 4.60 dq ^{d)} | 1.68 d ^{e)} |
| 2a | H | H | H | CH ₃ | 3.03 ^{f)} | | 3.87 q ^{g)} | 1.68 d ^{g)} |
| 3a | H | H | H | CH ₃ | 4.40 s | | 4.69 q ^{h)} | 1.66 d ^{h)} |
| 1b | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 5.58 m | 5.26 m | | 1.80 s |
| 2b | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 3.13 ^{f)} | | | 1.71 ⁱ⁾ |
| 3b | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 4.59 s | | | 1.75 s |
| 1c | H | CH ₃ | H | H | 5.93 q ^{j)} | 1.78 d ^{j)} | | 4.10 s ^{k)} |
| 2c | H | CH ₃ | H | H | 3.28 q ^{l)} | 1.53 d ^{l)} | | 3.92 s |
| 3a | CH ₃ | H | H | H | 1.66 d ^{h)} | 4.69 q ^{h)} | | 4.40 s |
| 1d | CH ₃ | H | H | H | 1.80 d ^{h)} | 5.86 q ^{h)} | | 4.21 s |
| 2d | CH ₃ | H | H | H | 1.41 d ^{m)} | 3.45 q ^{m)} | | 3.77 ⁿ⁾ |
| 3a | CH ₃ | H | H | H | 1.66 d ^{h)} | 4.69 q ^{h)} | | 4.40 s |
| 1e | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 1.91 s | | | 4.23 s |
| 2e | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 1.58 s | 1.45 s | | 3.78 ⁿ⁾ |
| 3b | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 1.75 s | | | 4.59 s |

a) In CCl₄, TMS als interner Standard. – b) *J* = 1.7 und 0.7 Hz. – c) *J* = 1.7 Hz. – d) *J* = 6.7 und 0.7 Hz. – e) *J* = 6.7 Hz. – f) Zentrum eines AB-Quartetts, *J* = 5.0 Hz. – g) *J* = 6.5 Hz. – h) *J* = 7.0 Hz. – i) Schwach aufgespaltenes Singulett. – j) *J* = 6.5 Hz; Feinaufspaltung der Signale durch Fernkopplung. – k) Verbreitertes Singulett. – l) *J* = 5.0 Hz. – m) *J* = 5.5 Hz. – n) Zentrum eines AB-Quartetts, *J* = 12.0 Hz.

Die Stereochemie der Epoxide **2c** und **d** wurde zugeordnet unter der Annahme einer stereospezifischen Epoxidbildung. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß bei der Epoxidierung von **1c** und **d** jeweils nur ein Epoxid und kein Isomerengemisch auftrat. Bei der Epoxidierung von **1a** wurde meistens nur eines der beiden möglichen Diastereomeren **2a** erhalten, dessen stereochemische Zuordnung nicht ermittelt wurde. Bei einigen Versuchen wurde, ohne Veränderung der Reaktionsbedingungen, auch das andere Diastereomere gebildet, jedoch nicht in reiner Form isoliert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diastereomerengemisches waren neben den Signalen des ersten Diastereomeren (Tab.) ein Dublett ($\delta = 1.66$, $J = 6.7$ Hz; CH_3), ein Singulett ($\delta = 3.19$; CH_2) und ein Quartett ($\delta = 3.78$; CH) vorhanden. Die beiden Diastereomeren lagen zu etwa gleichen Anteilen vor.

Alle isolierten Epoxide **2** lagerten sich bei Raumtemperatur allmählich in die isomeren Ketone **3** um. Aus **2a** entstanden in ca. 6 Stunden, aus **2c** in ca. 8 Tagen und aus **2d** in ca. 5 Tagen 50% des Ketons **3a**. Aus **2b** und aus **2e** wurde innerhalb von 7 Tagen zu 100% das Keton **3b** erhalten. In Lösung hielten sich die Epoxide länger; beispielsweise trat an **2b** in CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur selbst nach einem Monat keine Isomerisierung ein. Bei erhöhten Temperaturen wurden alle Epoxide **2a–e** sehr rasch in die isomeren Ketone **3** umgelagert. Zusammenhänge zwischen der Struktur der Chlor-epoxide und der Umlagerungsgeschwindigkeit konnten nicht erkannt werden. Dies mag u. a. auch darin begründet sein, daß die thermische teilweise durch eine säurekatalysierte Isomerisierung überlagert wird, die durch Spuren von Chlorwasserstoff bewirkt wird, welcher als Nebenprodukt entstehen kann. Die Bildung der Ketone **3** zeigt, daß die Umlagerung nur nach einer Richtung verläuft. Dies geschieht vermutlich unter Spaltung der C–O-Bindung über die formale Zwischenstufe **4**, ähnlich wie dies bereits früher für die thermische und die säurekatalysierte Umlagerung von 2,3-Dichloroxiranen diskutiert worden war⁵⁾.

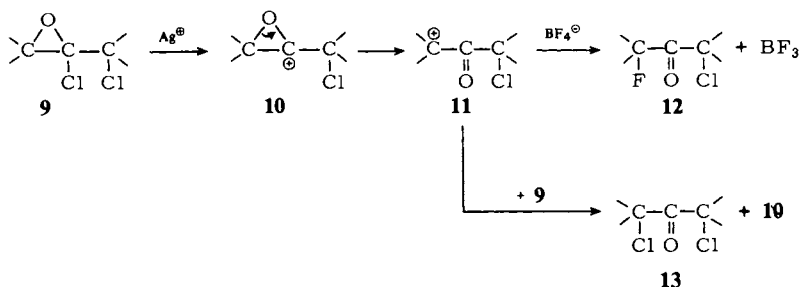
In Analogie zu einfachen 2-Chloroxiranen¹⁾ und zu 2,3-Dichloroxiranen¹⁾ reagierten alle Epoxide **2a–e** bei Temperaturen von -10 bis -20°C spontan mit Silber-tetrafluorborat. Als Hauptprodukte entstanden α -Chlor- α' -fluorketone, und zwar **5** aus **2a**, das damit isomere **6** aus einem Gemisch von **2c** und **d**, **7** aus **2b** und das damit isomere **8** aus **2e**. Als Nebenprodukte entstanden α, α' -Dichlorketone, und zwar **3a** aus **2a, c** und **d**, sowie **3b** aus **2b** und **e**.



Für die Bildung dieser α, α' -Dihalogenketone formulieren wir die folgenden Reaktionsschritte: Silber-Ionen greifen selektiv den reaktionsfähigen Chlorsubstituenten am Epoxidring von **9** an unter Bildung des Epoxy-Kations **10**. Letzteres geht unter Ringöffnung spontan in das stabilere Keto-Carbeniumion **11** über, welches entweder dem BF_4^- -Anion Fluor entreißt unter Bildung von **12** oder dem Substrat **9** Chlor entzieht unter Bildung von **13** und erneuter Bildung des Epoxy-Carbeniumions **10**.

Die Bildung von **13** durch eine BF_3 -katalysierte Isomerisierung des Substrats **9** erscheint uns weniger wahrscheinlich, da dafür freies oder locker gebundenes Chlor auftreten müßte, welches von den Silber-Ionen abgefangen werden sollte. Auch die prinzi-

piell denkbare Bildung der Chlorfluorketone **12** durch Isomerisierung der Epoxide **9** zu den Dichlorketonen **13** und deren nachfolgende Reaktion mit AgBF_4 kann aus den folgenden Gründen ausgeschlossen werden: 1) Die Ketone **3a** und **b** reagieren selbst bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit AgBF_4 . 2) Aus **3b** entsteht nur das tertiäre Fluorid **8**, jedoch kein **7**, d. h. **7** könnte aus **2b** auf dem Wege über die Isomerisierung zu **3b** gar nicht entstehen.



Die beschriebenen Umsetzungen von 2-Chlor-2-(1-chloralkyl)oxirane mit AgBF_4 eröffnen einen neuen Syntheseweg für die Herstellung von α -Chlor- α' -fluoroketonen allgemein und insbesondere für die gezielte Einführung des Fluorsubstituenten in eine der beiden α -Positionen. Sie erweitern damit den Anwendungsbereich dieser Reaktion, die bisher auf die Herstellung von α -Fluor- und von α -Chlor- α -fluorcarbonylverbindungen begrenzt war¹⁾.

Die teilweise Förderung dieser Untersuchungen durch den *Sonderforschungsbereich 62* ist dankbar anerkannt. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für wertvolle Beihilfen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian A-60. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – Massenspektren: Varian MAT 111. – Analytische Gaschromatographie: Varian Aerograph 1400. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin-Elmer F-21.

Synthese der Dichlorolefine **1a–e**

Synthese von 1a, c, d: Ein Gemisch von 155.0 g (0.97 mol) 1,2,3-Trichlorbutan⁶⁾ und 56.1 g (1.0 mol) festem Kaliumhydroxid wurde erhitzt, wobei bei ca. 130 °C eine heftige Reaktion einsetzte. Das Heizbad wurde entfernt, bis die Reaktion nachließ; anschließend wurde noch 3 h auf 150 °C erhitzt und danach ein azeotropes Gemisch von Wasser und den Komponenten **1a, c, d** bei ca. 145 °C abdestilliert. Die organische Phase des Destillates wurde nacheinander mit einer 5proz. wäßrigen Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Ausb. 110.0 g. – Aus den vereinigten Rohprodukten von zwei Ansätzen (215.0 g) wurden über eine 80-cm-Füllkörperkolonne bei Normaldruck Frakt. 1 (Sdp. 111–113 °C; 54.8 g; **1a**) und i. Vak. Frakt. 2 (Sdp. 43–70 °C/30 Torr; 110.8 g) abdestilliert. Ein Teil von Frakt. 2 (60.0 g) wurde anschließend i. Vak. an einer 1-m-Drehbandkolonne destilliert. Aus der Fraktion vom

Sdp. 44.5–48 °C/30 Torr (40.1 g) wurden mittels PGC (Säule 0.8 × 200 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 100–160 °C bei 1.5 °C/min) **1c** und **d** isoliert.

2,3-Dichlor-1-buten (1a): Sdp. 111–113 °C/760 Torr. – ¹H-NMR vgl. Tab. (Lit.⁷) ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.66; 4.65; 5.33; 5.53).

(Z)-1,2-Dichlor-2-buten (1c): ¹H-NMR vgl. Tab. (Lit.⁷) ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.80; 4.19; 5.98).

(E)-1,2-Dichlor-2-buten (1d): ¹H-NMR vgl. Tab. (Lit.⁷) ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.78; 4.25; 5.89).

Synthese von 1b,e: In 480.0 g (7.0 mol) Isopren wurde bei –20 bis –30 °C unter Rühren 5 h Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis ca. 88% des Isoprens verbraucht war. Destillation des Rohproduktes über eine 80-cm-Füllkörperkolonne lieferte 240.0 g (33%) 3-Chlor-3-methyl-1-buten (Sdp. 79–83 °C/760 Torr; Lit.⁸) Sdp. 79.5–80 °C/760 Torr) und 265.0 g (36%) 1-Chlor-3-methyl-2-buten (Sdp. 110–113 °C/760 Torr; Lit.⁸) Sdp. 110–113 °C/760 Torr). – In ein Gemisch von 24.9 g (0.24 mol) 3-Chlor-3-methyl-1-buten und 58.1 g (0.56 mol) 1-Chlor-3-methyl-2-buten wurde unter Rühren bei –20 bis –30 °C 7 h Chlorgas eingeleitet, bis die Ausgangsmaterialien verbraucht waren. Vakuumdestillation über eine 80-cm-Füllkörperkolonne ergab 30.3 g (22%) 1,2,3-Trichlor-3-methylbutan (Sdp. 74–76 °C/20 Torr; Lit.⁸) Sdp. 76.5–77 °C/20 Torr). – Ein Gemisch von 83.0 g (0.47 mol) 1,2,3-Trichlor-3-methylbutan und 28.0 g (0.50 mol) festem Kaliumhydroxid wurde unter Rückfluß erhitzt, wobei bei ca. 140 °C eine heftige Reaktion einsetzte. Danach wurde noch 4 h auf 150 °C erhitzt und anschließend bei einer Badtemp. von 150–160 °C das Gemisch über eine Destillationsbrücke in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Die organische Phase wurde mit 5proz. wäßriger Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. über eine 80-cm-Füllkörperkolonne destilliert.

2,3-Dichlor-3-methyl-1-buten (1b): Sdp. 41–42 °C/35 Torr (Lit.⁸) Sdp. 50 °C/60 Torr). Ausb. 17.5 g (27%). – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 1620 cm⁻¹ (C=C). – MS (rel. Int. %): m/e = 142, 140, 138 (2, 10, 15) (M)⁺, 127, 125, 123 (2, 7, 12) (M – CH₃)⁺, 67 (100) (M – HCl₂)⁺.

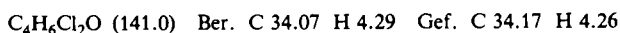
1,2-Dichlor-3-methyl-2-buten (1e): Sdp. 67–68 °C/35 Torr (Lit.⁸) Sdp. 58.5–60 °C/15 Torr). Ausb. 15.6 g (24%). – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 1650 cm⁻¹ (C=C). – MS (rel. Int. %): m/e = 142, 140, 138 (6, 25, 41) (M)⁺, 67 (100) (M – HCl₂)⁺.

Epoxidierung der Dichlorolefine **1a–e**

Allgemeine Arbeitsweise: Gemische von 3-Chlorperbenzoesäure und der Chlorolefine **1** in trockenem Dichlormethan wurden bei Raumtemp. gerührt, wobei im Verlaufe der Reaktion 3-Chlorbenzoesäure ausfiel. Sie wurde nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und das Filtrat der Reihe nach mit 10proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei Raumtemp. und 15–20 Torr über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert.

Epoxidierung von 1a: Ein Gemisch von 31.0 g (0.18 mol) 3-Chlorperbenzoesäure und 12.4 g (0.10 mol) **1a** in 250 ml Dichlormethan wurde 16 d reagieren gelassen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben 10.5 g einer grüngelben Flüssigkeit. Diese wurde bei Raumtemp. und 2–3 Torr in eine auf –20 °C gekühlte Vorlage destilliert. Ausb. 6.6 g (47%). – Aus 2.5 g wurde säulenchromatographisch (Säule 1.7 × 60 cm, Kieselgel 40, Dichlormethan/n-Pentan 1:4) eine Probe gereinigt für die Analyse.

2-Chlor-2-(1-chlorethyl)oxiran (2a): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 3000, 2930, 1475, 1400, 1380, 1230, 1190, 1050, 1040, 940, 860, 640 cm⁻¹.



Epoxidierung von 1b: Ein Gemisch von 18.0 g (0.10 mol) 3-Chlorperbenzoesäure und 5.66 g (0.04 mol) **1b** in 130 ml Dichlormethan wurde 10 d reagieren gelassen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben 5.1 g einer grüngelben Flüssigkeit. Diese wurde bei Raumtemp. und 2–3 Torr in eine auf 0°C gekühlte Vorlage destilliert. Ausb. 2.8 g (44%).

2-Chlor-2-(1-chlor-1-methylethyl)oxiran (2b): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 2990, 2940, 1450, 1390, 1370, 1345, 1220, 1123, 1070, 1055, 957, 920, 830, 770, 630 cm⁻¹.

C₅H₈Cl₂O (155.0) Ber. C 38.74 H 5.20 Cl 45.74 Gef. C 39.16 H 5.30 Cl 45.63

Epoxidierung von 1c: Ein Gemisch von 11.5 g (67.0 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure und 4.8 g (38.0 mmol) **1c** in 95 ml Dichlormethan wurde 10 d reagieren gelassen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben 4.7 g einer grüngelben Flüssigkeit. Diese wurde bei Raumtemp. und 2–3 Torr in eine auf –20°C gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat (3.35 g) wurde unter den gleichen Bedingungen nochmals in eine auf 0°C gekühlte Vorlage destilliert. Ausb. 1.87 g (35%).

(Z)-2-Chlor-2-chlormethyl-3-methyloxiran (2c): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 3050, 2975, 2935, 1475, 1435, 1382, 1315, 1275, 1210, 1150, 1120, 1090, 1010, 960, 925, 860, 750, 710, 620 cm⁻¹.

C₄H₆Cl₂O (141.0) Ber. C 34.07 H 4.29 Cl 50.29 Gef. C 33.94 H 4.23 Cl 50.37

Epoxidierung von 1d: Ein Gemisch von 12.5 g (72.0 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure und 5.7 g (45.0 mmol) **1d** in 105 ml Dichlormethan wurde 10 d reagieren gelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 5.4 g einer grüngelben Flüssigkeit. Diese wurde bei Raumtemp. und 2–3 Torr in eine auf 0°C gekühlte Vorlage destilliert. Destillat (3.1 g) und Destillationsrückstand (0.6 g) wurden vereinigt und unter den gleichen Bedingungen nochmals destilliert. Ausb. 2.6 g (40%).

(E)-2-Chlor-2-chlormethyl-3-methyloxiran (2d): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 3050, 2970, 2930, 1450, 1432, 1270, 1190, 1070, 1055, 1000, 985, 962, 945, 920, 880, 840, 750, 720 cm⁻¹.

C₄H₆Cl₂O (141.0) Ber. C 34.07 H 4.29 Cl 50.29 Gef. C 34.29 H 4.30 Cl 50.42

Epoxidierung eines Gemisches von 1c und d: Eine Lösung von 45.0 g (0.26 mol) 3-Chlorperbenzoesäure und 25.0 g (0.20 mol) eines 1:1-Gemisches von **1c** und **d** in 380 ml Dichlormethan wurde 13 d reagieren gelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei Raumtemp. und 2–3 Torr in eine auf 0°C gekühlte Vorlage destilliert. Ausb. 21.0 g (75%) eines Gemisches von **2c** und **d**.

Epoxidierung von 1e: Ein Gemisch von 18.0 g (0.10 mol) 3-Chlorperbenzoesäure und 5.6 g (41.0 mmol) **1e** in 130 ml Dichlormethan wurde 3 d reagieren gelassen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben 5.7 g einer grüngelben Flüssigkeit. Aus 2.0 g davon wurden säulen-chromatographisch (Säule 1.7 × 60 cm, Kieselgel 40; Dichlormethan/n-Pentan 1:4) ca. 0.79 g reines **2e** erhalten.

2-Chlor-2-chlormethyl-3,3-dimethyloxiran (2e): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 3080, 2975, 2930, 1380, 1280, 1150, 1110, 1033, 960, 928, 830, 780, 750, 660 cm⁻¹.

C₅H₈Cl₂O (155.0) Ber. C 38.74 H 5.20 Cl 45.74 Gef. C 39.08 H 5.22 Cl 45.74

Umlagerung der Epoxide 2a–e: Proben der einzelnen Epoxide wurden in geschlossenen NMR-Probenröhrchen bei Raumtemp. stehengelassen und in regelmäßigen Zeitintervallen ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Der Umsatz wurde über das Integralverhältnis der Signale des Epoxids und des gebildeten Dichlorketons **3** (Tab.) bestimmt.

Umsetzungen der Epoxide 2a–e mit AgBF₄

Allgemeine Arbeitsweise: In einem 100-ml-Zweihalskolben wurde AgBF₄ bei Raumtemp. in getrocknetem Ether gelöst (zwei Phasen). Dann wurde bei tieferer Temperatur unter Rühren eine Lösung des Chlorepoxyds in Ether eingetropft, wobei sofort Silberchlorid ausfiel. Das Gemisch wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und noch ca. 1 h gerührt. Das Silberchlorid wurde abgenutscht, das Filtrat mit dem zweifachen Volumen Wasser gewaschen, die Wasserphase mit Ether rückextrahiert und die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wurde über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (Säule 0.8 × 200 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 100–160°C bei 1.5°C/min).

Umsetzung von 2a mit AgBF₄: 3.2 g (16.0 mmol) AgBF₄ in 15 ml Ether wurden bei –10°C mit einer Lösung von 2.2 g (15.6 mmol) **2a** in 10 ml Ether versetzt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 1.5 g einer Flüssigkeit, die aufgrund der ¹H-NMR-Analyse ca. 52% **5** und 20% **3a** enthält. Mittels PGC wurde **5** isoliert.

3-Chlor-1-fluor-2-butanon (5): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.62 (dd, *J* = 6.8 und 0.7 Hz; 3H), 4.60 (dq, *J* = 6.8 und 1.8 Hz; 1H), 5.18 (d, *J* = 47 Hz; 2H). – IR (Film): 2965, 2935, 1746, 1450, 1432, 1380, 1220, 1100, 1080, 1035, 980, 830 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 126, 124 (7, 24) (M)⁺, 93, 91 (7, 24) (M – CH₂F)⁺, 63, 61 (25, 80) (M – COCH₂F)⁺, 61 (100) (M – CH₃CHCl)⁺, 33 (59) (CH₂F)⁺.

C₄H₆ClFO (124.5) Ber. C 38.57 H 4.85 Cl 28.45 F 15.25
Gef. C 38.17 H 5.06 Cl 27.91 F 14.94

Umsetzung von 2b mit AgBF₄: 2.9 g (14.0 mmol) AgBF₄ in 20 ml Ether wurden bei –20°C mit einer Lösung von 1.7 g (11.0 mmol) **2b** in 10 ml Ether versetzt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 0.84 g einer Flüssigkeit, die aufgrund der ¹H-NMR-Analyse ca. 84% **7** und 6% **3b** enthält. Mittels PGC wurde **7** isoliert.

3-Chlor-1-fluor-3-methyl-2-butanon (7): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.73 (s; 6H), 5.44 (d, 47 Hz; 2H). – IR (Film): 3000, 2945, 1745, 1460, 1435, 1390, 1370, 1135, 1130, 980, 890, 810, 680 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 140, 138 (9, 21) (M)⁺, 79, 77 (32, 93) (M – COCH₂F)⁺, 61 (100) (M – (CH₃)₂CHCl)⁺, 41 (100) (C₃H₅)⁺, 33 (20) (CH₂F)⁺.

C₅H₈ClFO (138.6) Ber. C 43.34 H 5.82 Cl 25.58 F 13.71
Gef. C 43.33 H 6.00 Cl 24.95 F 13.71

Umsetzung eines Gemisches von 2c und d mit AgBF₄: 2.3 g (13.0 mmol) AgBF₄ in 20 ml Ether wurden bei –10°C mit einer Lösung von 1.7 g (12.0 mmol) eines Gemisches von **2c** und **d** in 5 ml Ether versetzt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 0.54 g einer Flüssigkeit, die aufgrund der ¹H-NMR-Analyse 95% **6** und ca. 5% **3a** enthält. Mittels PGC wurde **6** isoliert.

1-Chlor-3-fluor-2-butanon (6): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.58 (dd, *J* = 6.8 und 24 Hz; 3H), 4.45 (d, *J* = 2.7 Hz; 2H), 5.10 (dq, *J* = 6.8 und 49 Hz; 1H). – IR (Film): 2950, 2940, 1750, 1450, 1400, 1377, 1157, 1095, 1010, 890, 790 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 126, 124 (5, 14) (M)⁺, 79, 77 (19, 51) (M – CH₃CHF)⁺, 75 (32) (M – CH₂Cl)⁺, 47 (100) (CH₃CHF)⁺.

C₄H₆ClFO (124.5) Ber. C 38.57 H 4.85 Cl 28.45 F 15.25
Gef. C 38.08 H 5.05 Cl 27.62 F 15.19

Umsetzung von 2e mit AgBF₄: 2.5 g (12.6 mmol) AgBF₄ in 10 ml Ether wurden bei –20°C mit einer Lösung von 1.6 g (10 mmol) **2e** in 10 ml Ether versetzt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 0.67 g einer Flüssigkeit, die aufgrund der ¹H-NMR-Analyse 90% **8** und ca. 9% **3b** enthält. Mittels PGC wurde **8** abgetrennt.

1-Chlor-3-fluor-3-methyl-2-butanon (8): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 1.52 (d, J = 22 Hz; 6H), 4.55 (d, J = 3 Hz; 2H). – IR (Film): 2995, 2950, 1750, 1462, 1398, 1381, 1370, 1210, 1170, 1060, 940, 780, 750 cm^{-1} . – MS (rel. Int. $\%$): m/e = 140, 138 (2, 8) (M) $^+$, 79, 77 (8, 20) (COCH_2Cl) $^+$, 61 (100) ($(\text{CH}_3)_2\text{CF}$) $^+$, 47 (73) (C_3H_3) $^+$.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{ClFO}$ (138.6) Ber. C 43.34 H 5.82 Cl 25.58 F 13.71
Gef. C 43.70 H 5.93 Cl 25.65 F 13.94

Umsetzung von 3a mit AgBF_4 : 1.7 g (9.0 mmol) AgBF_4 in 10 ml Ether wurden bei Raumtemp. mit einer Lösung von 1.25 g (8.8 mmol) **3a** in 10 ml Ether versetzt. Dabei trat nur eine geringe Trübung, jedoch kein Niederschlag auf. Nach 2 Wochen konnten gaschromatographisch durch Koinjektion mit authentischer Substanz (Säule 0.3×500 cm, 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G; 60–160°C bei 2°C/min) ca. 7% **6** nachgewiesen werden.

Umsetzung von 3b mit AgBF_4 : 0.9 g (4.5 mmol) AgBF_4 in 5 ml Ether wurden bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.7 g (4.5 mmol) **3b** in 5 ml Ether versetzt. Nach 4 d wurden gaschromatographisch durch Koinjektion mit authentischen Substanzen (Bedingungen wie vorstehend) ca. 49% von **8**, jedoch kein **7** nachgewiesen. Nach der Aufarbeitung verblieben 0.42 g einer Flüssigkeit, die bei Raumtemp. und 5 Torr in eine auf 0°C gekühlte Vorlage überdestilliert wurde. Das Destillat bestand aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse je zur Hälfte aus **8** und aus **3b**.

- ¹⁾ 3. Mitteil.: K. Griesbaum, H. Keul, R. Kibar, B. Pfeffer und M. Spraul, Chem. Ber. **114**, 1858 (1981).
- ²⁾ Auszugsweise vorgetragen auf dem „Second Chemical Congress of the North American Continent“, Las Vegas, 24.–29. 8. 1980.
- ³⁾ Vgl. z. B. Stauffer Chemical Co. (Erf. H. M. Pitt), D.O.S. 2533181 (1975) [Chem. Abstr. **84**, 164189d (1976)].
- ⁴⁾ S. A. Kline und B. L. van Duuren, J. Heterocycl. Chem. **14**, 455 (1977), und dort zit. Lit.
- ⁵⁾ K. Griesbaum, R. Kibar und B. Pfeffer, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 214.
- ⁶⁾ D. V. Tishchenko und A. Churbakov, J. Gen. Chem. (USSR) **6**, 1553 (1936) [Chem. Abstr. **31**, 21656 (1937)].
- ⁷⁾ D. F. Ewing und K. A. W. Parry, J. Chem. Soc. B **1970**, 970.
- ⁸⁾ A. J. Ulée, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 125 (1945).

[51/81]