

Halogenepoxide, 5¹⁾

Gemischt halogenierte 2,3-Dihalogen-2,3-diethyloxirane: Synthese, Existenzbereich und Reaktionen mit AgBF₄

Manfred Spraul und Karl Griesbaum *

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

Eingegangen am 23. November 1982

Bei der Umsetzung von 3-Chlorperbenzoesäure mit gemischt halogenierten 3,4-Dihalogen-3-hexenen (**1**) wurden die entsprechenden 2,3-Dihalogenoxirane mit F/Cl (**2a**-), F/Br (**2b**-), F/I (**2c**-) und Cl/Br (**2d**-), jedoch nicht mit Cl/I (**2e**-) Substituenten erhalten. Bei 1:1-Reaktionen mit AgBF₄ wurden die Epoxide **2a** – **d** von den Silber-Ionen jeweils selektiv an dem höheren Halogenhomologen angegriffen. Die fluorierten Epoxide **2a** – **c** ergaben dabei in hohen Ausbeuten 4,4-Difluor-3-hexanon (**12a**); das Cl/Br-Epoxid **2d** lieferte als Hauptprodukt 4-Chlor-4-fluor-3-hexanon (**12d**).

Halogen Epoxides, 5¹⁾

Mixed Halogenated 2,3-Dihalo-2,3-diethyloxiranes:
Synthesis, Limits of Existence, and Reactions with AgBF₄

3-Chloroperbenzoic acid reacts with mixed 3,4-dihalo-3-hexenes (**1**) to give the corresponding 2,3-dihalo-oxiranes having F/Cl (**2a**-), F/Br (**2b**-), F/I (**2c**-), and Cl/Br (**2d**-) substituents, however, not that having Cl/I (**2e**-) substituents. In 1:1-reactions with AgBF₄, the epoxides **2a** – **d** were selectively attacked at the respective higher halogen homologue by silver ions. The fluorinated epoxides **2a** – **c** afforded high yields of 4,4-difluoro-3-hexanone (**12a**), while the Cl/Br-epoxide **2d** provided 4-chloro-4-fluoro-3-hexanone (**12d**) as the major product.

Die bisher bekannten 2,3-Dihalogenoxirane enthalten Fluor- oder Chlorsubstituenten. Ringbromierte Dihalogenoxirane wurden unseres Wissens bisher nur postuliert, aber nicht isoliert²⁾, und stabile ringiodierte Dihalogenoxirane sind uns auch nicht bekannt. Ebenfalls wenig untersucht sind Dihalogenoxirane mit zwei verschiedenen Halogensubstituenten am Epoxidring. Wir stellten uns deshalb die Frage, welche Kombinationen zweier verschiedener Halogensubstituenten in stabilen 2,3-Dihalogenoxiranen vorkommen können. Dazu wurden 3,4-Dihalogen-3-hexene (**1**) mit den Halogenkombinationen F/Cl (**1a**), F/Br (**1b**), F/I (**1c**), Cl/Br (**1d**) und Cl/I (**1e**) mit Persäure umgesetzt mit dem Ziel, die entsprechenden Halogenepoxide **2a** – **e** herzustellen.

3,4-Dihalogen-3-hexene

Alle Dihalogenolefine **1a** – **e** wurden nach bekannten Methoden ausgehend von 3-Hexin hergestellt, wobei in jedem Falle die *trans*-Verbindung, bei **1b** zusätzlich auch

Tab.: ¹H- und ¹⁹F-NMR-Daten der Dihalogenolefine **1** und der Epoxide **2** (δ-Werte, ¹H^e, ¹⁹F^b)

| Nr. | Verbindung X | Y | $\text{CH}_3-\text{CH}_2(\text{X})\text{C} \equiv \text{C}(\text{Y})\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{I} \quad \text{II} \quad \text{III} \quad \text{IV} \quad \text{V} \quad \text{VI}$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2(\text{X})\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \text{C}(\text{Y})\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{2}$ | | | | | | IV ^c | F |
|--------------------------|-----------------|----|--|---|---|---|-------------------|-----------------|-----------------|---|
| | | | I ^e | II ^e | III ^e | IV ^e | V ^e | VI ^e | | |
| <i>trans</i> - 1a | F | Cl | 1.09 t | 2.44 dq | 2.44 qd | 2.44 qd | 1.10 t | -116.21 | | |
| <i>trans</i> - 2a | F | Cl | 1.20 ^d A ₃ LMX- | 2.19 ^e 2.10 ^f | 2.19 ^e 2.06 ^f XMLA ₃ | 2.19 ^e 2.06 ^f XMLA ₃ | 1.20 ^d | -141.08 | | |
| <i>trans</i> - 1b | F | Br | 1.08 t | 2.46 dq | 2.48 qd | 2.48 qd | 1.10 t | -108.64 | | |
| <i>cis</i> - 1b | F | Br | 1.11 t | 2.29 dq | 2.38 q | 2.38 q | 1.13 t | -95.20 | | |
| <i>trans</i> - 2b | F | Br | 1.19 ^d A ₃ LMX | 2.14 ^e 2.14 ^f | 2.25 ^e 2.12 ^f XMLA ₃ | 2.25 ^e 2.12 ^f XMLA ₃ | 1.21 ^d | -141.96 | | |
| <i>cis</i> - 2b | F | Br | 1.19 ^d A ₃ LMX | 1.82 - 2.45 m ^{e,f} , ^h | 1.82 - 2.45 m ^{e,h} , MLA ₃ | 1.82 - 2.45 m ^{e,h} , MLA ₃ | 1.20 ^b | -130.60 | | |
| <i>trans</i> - 1c | F | I | 1.02 t | 2.45 dq | 2.56 qd | 2.56 qd | 1.09 t | -87.41 | | |
| <i>trans</i> - 2c | F | I | 1.14 ^d A ₃ LMX | 2.29 ^e 2.17 ^f | 2.21 ^e 2.10 ^f XMLA ₃ | 2.21 ^e 2.10 ^f XMLA ₃ | 1.21 ^d | -144.58 | | |
| <i>trans</i> - 1d | Cl | Br | 1.11 t | 2.59 q | 2.65 q | 2.65 q | 1.12 t | - | | |
| <i>trans</i> - 2d | Cl | Br | 1.21 ^b A ₃ LM | 2.38 ^g 2.21 ^h | 2.40 ^g 2.22 ^h MLA ₃ | 2.40 ^g 2.22 ^h MLA ₃ | 1.23 ^b | - | | |
| <i>cis</i> - 2d | Cl | Br | 1.22 ^b A ₃ LM | 2.06 ^g 1.98 ^h | 2.13 ^g 2.05 ^h MLA ₃ | 2.13 ^g 2.05 ^h MLA ₃ | 1.22 ^b | - | | |
| <i>trans</i> - 1e | Cl | I | 1.05 t | 2.66 q | 2.68 q | 2.68 q | 1.11 t | - | | |

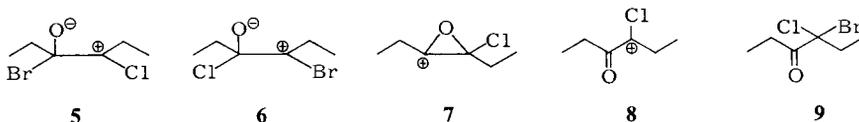
a) In CDCl₃, TMS als interner Standard. - b) In CDCl₃, CFCl₃ als interner Standard. - c) Bei **1a** - **e** bilden die Ethylsignale ein System 1. Ordnung, bei **2a** - **c** A₃LMX-Systeme (X = F), bei **2d** ein A₃LM-System; die δ-Werte wurden entsprechend berechnet. Kopplungskonstanten: ²J_{HH} -14.3 bis -14.6, ³J_{HH} 6.9 - 7.5, ²J_{FH} 19.0 - 22.4, ⁴J_{FHcis} (**1b**, **2b**) 0, ⁴J_{FHtrans} (**1a** - **c**) 1.8 - 3.4, ⁴J_{FFtrans} (**2a** - **c**) 0.8 - 0.9 Hz. Eine ²J_{FF}-Kopplung wurde nur zur Protonengruppe III beobachtet; zu I trat keine Kopplung auf. - d) A-Teil eines A₃LMX-Systems. - e) M-Teil eines A₃LMX-Systems. - f) L-Teil eines A₃LMX-Systems. - g) M-Teil eines A₃LM-Systems. - h) L-Teil eines A₃LM-Systems.

über denen der Halogenolefine **1** zu höherem Feld, die der CH_3 -Gruppen dagegen zu tieferem Feld verschoben. Weiterhin erschienen die CH_2 -Signale in den Epoxiden **2** aufgrund der benachbarten Asymmetriezentren als LM-Teile von A_3LM -Systemen. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten einer großen Anzahl von Halogenepoxiden, welche in neuerer Zeit von uns erhalten wurden.

Die Konfiguration der Epoxide **2a–d** wurde zugeordnet unter der Annahme einer stereospezifischen Epoxidbildung. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß bei der Epoxidierung von *trans*-**1b** und von *cis*-**1b** jeweils das entsprechend konfigurierte Epoxid *trans*-**2b** bzw. *cis*-**2b** auftrat. Deren Konfiguration wurde bestätigt dadurch, daß – wie bei einer Reihe weiterer *cis-trans*-Epoxidpaare – die Signale der CH_2 -Gruppen von *cis*-**2b** um ca. 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben waren als diejenigen von *trans*-**2b**.

Die *trans*-Epoxide **2a–d** zeigten sehr unterschiedliche Thermostabilitäten. Beim F/Cl-Epoxid **2a** konnte selbst beim 7stündigen Erhitzen auf 160°C keine Zersetzung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu waren das F/Br-Epoxid **2b** bei 140°C in 17 h, das F/I-Epoxid **2c** bei 80°C in 4 h und das Cl/Br-Epoxid **2d** bereits bei 60°C in 4 h völlig verschwunden. Die daraus resultierende Stabilitätsreihenfolge, nämlich $\text{F/Cl} > \text{F/Br} > \text{F/I} > \text{Cl/Br}$ ist qualitativ in Übereinstimmung mit den berechneten⁵⁾ Gibbsschen Bildungsenthalpien von -239 kJ/mol für *trans*-**2a**, -218 kJ/mol für *trans*-**2b**, -176 kJ/mol für *trans*-**2c** und -46 kJ/mol für *trans*-**2d**.

Alle isolierten Epoxide waren bei ca. 0°C längere Zeit haltbar. Bei dem F/I-Epoxid **2c** trat zwar schon nach kurzer Zeit Iodausscheidung auf, aber das Ausmaß der Zersetzung war offenbar gering, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderung erkennbar war. Im Gegensatz dazu trat offenbar bei der chromatographischen Reinigung von *trans*-**2d** an Silicagel unter Wasserkühlung in erheblichem Umfange Isomerisierung ein, denn es wurden *cis*-**2d**, *trans*-**2d** und 4-Brom-4-chlor-3-hexanon (**9**) im Verhältnis von 1:4.8:5.8 erhalten. Diese Isomerisierungen könnten durch eine – möglicherweise säurekatalysierte – Ringöffnung unter C–O-Bindungsbruch über **5** und/oder **6** erklärt werden. Rotation um die 3,4-Bindung in **5** bzw. **6** und Rückbildung des Epoxidringes würde *cis*-**2d**, 1,2-Halogenverschiebung in **5** bzw. **6** würde **9** liefern. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die Isomerisierungsreaktionen teilweise oder ganz durch eine Heterolyse der C–Br-Bindung in *trans*-**2d** beginnen. Rückaddition von Bromid an **7** sollte *trans*- und *cis*-**2d** geben, währenddem die Ringöffnung von **7** über **8** das Halogenketon **9** liefern würde. Auch der Schritt **8** \rightarrow **7** \rightarrow **2d** kann nicht ausgeschlossen werden⁶⁾.



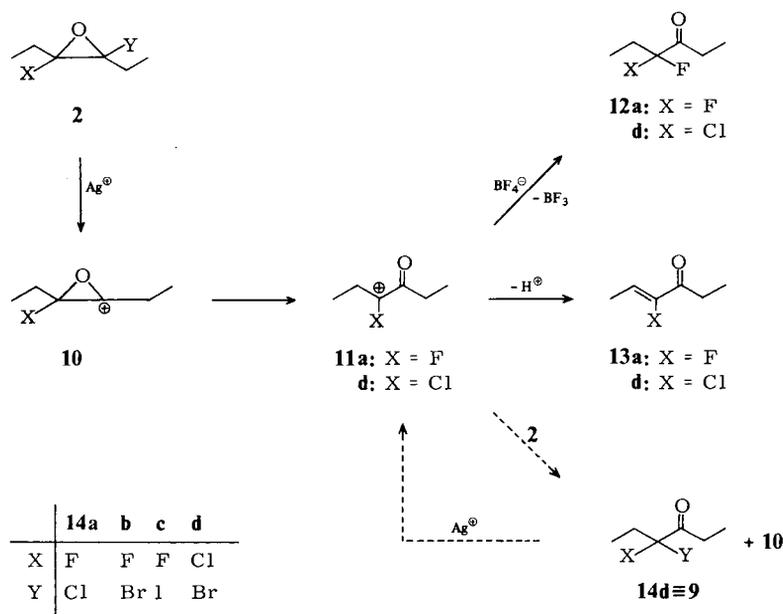
Reaktionen mit AgBF_4

Die Umsetzungen verliefen in Ether bei 0°C spontan unter Ausscheidung von Silberhalogenid. Die Reaktionen der fluorierten *trans*-Epoxide **2a–c** mit AgBF_4 im molaren Verhältnis 1:1 ergaben in jedem Falle ca. 90% α,α -Difluorketon **12a**. Als Nebenpro-

dukte wurden jeweils 4–5% des ungesättigten Fluorketons **13a** und ca. 1% 3,4-Hexandion nachgewiesen. Die Reaktion des Br/Cl-Epoxids **2d** mit AgBF_4 im molaren Verhältnis 1 : 1 lieferte das F/Cl-Keton **12d** (42%), das ungesättigte Chlorketon **13d** (36%), das Br/Cl-Keton **14d** \equiv **9** (19%) und 3,4-Hexandion (ca. 1%).

Die Entstehung dieser Produkte erklären wir gemäß Schema 1. In einem ersten Schritt werden die Epoxide **2** von Silber-Ionen jeweils an dem höheren Halogenhomologen Y unter Bildung der labilen Epoxycarbenium-Ionen **10** angegriffen. Letztere lagern sich unter Ringöffnung spontan in die reaktiven α -Halogen-Ketocarbenium-Ionen **11** um, welchen mehrere Wege zur Weiterreaktion offen stehen.

Schema 1



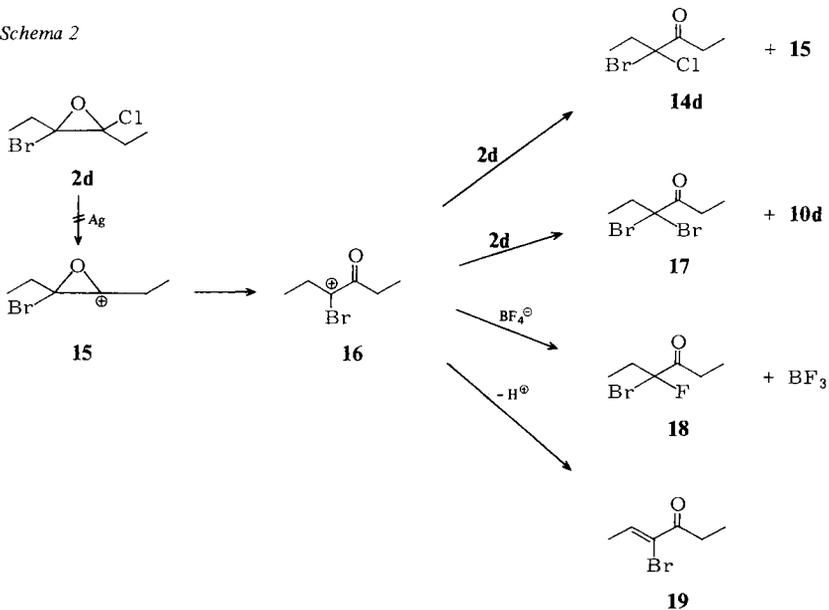
Das α -Fluor-Ketocarbenium-Ion **11a** reagiert ganz überwiegend ($\geq 90\%$) mit dem BF_4^- -Anion unter Bildung des Difluorketons **12a** und nur in ganz geringem Ausmaß unter Deprotonierung zum ungesättigten Fluorketon **13a**. Für die ebenfalls denkbare⁷⁾ Reaktion von **11a** mit den Epoxiden **2a, b** bzw. **c** unter Abstraktion des jeweils höheren Halogenhomologen Y liegen keine Hinweise vor, denn die dabei erwarteten gemischten Dihalogenketone **14a–c** wurden nicht beobachtet. Bei der Umsetzung des F/Cl-Epoxids **2a** kann die Abwesenheit des F/Cl-Ketons **14a** sogar als Beweis gegen den Reaktionsschritt **11a** \rightarrow **14a** angesehen werden, da bekanntlich⁷⁾ **14a** nicht mit AgBF_4 weiterreagiert und somit erfassbar sein sollte.

Das α -Chlor-Ketocarbenium-Ion **11d** reagiert offenbar zu einem geringeren Anteil mit dem BF_4^- -Anion als das α -Fluor-Analoge **11a**, so daß die alternativen Reaktionsschritte **11d** \rightarrow **13d** und **11d** \rightarrow **14d** in erheblichem Ausmaß konkurrieren können. Die Ausbeute an **12d** ist mit 42% jedoch deutlich höher als diejenige, welche man bei der

Umsetzung von *trans*-2,3-Dichlor-2,3-diethyloxiran mit AgBF_4 erhält. Obwohl beide Reaktionen über die gleiche Zwischenstufe **11d** verlaufen, wurden im letzteren Fall nämlich nur 28% **12d** erhalten⁷⁾. Dies ließ vermuten, daß das Br/Cl-Keton **14d** ebenfalls teilweise von AgBF_4 angegriffen und, vermutlich über **11d**, in **12d** übergeführt wird. Unabhängige Versuche zeigten tatsächlich, daß die Umsetzung von **14d** mit AgBF_4 ein Gemisch von **12d** und **13d** im GC-Peakverhältnis von 2,4: 1 liefert.

Eine Abstraktion des Chlorsubstituenten X im Epoxid **2d** durch das α -Chlor-Ketocarbenium-Ion **11d** tritt offenbar nicht ein. Dabei sollte nämlich das gegen AgBF_4 resistente⁷⁾ 4,4-Dichlor-3-hexanon auftreten, welches jedoch nicht gefunden wurde. Hingegen hätte man alternativ zu dem Weg **11d** \rightarrow **14d**, die Entstehung des Br/Cl-Ketons **14d** prinzipiell durch einen Angriff der Silber-Ionen auf den Chlorsubstituenten in **2d** (Schema 2), sowie nachfolgende Chlorabstraktion aus **2d** durch das Brom-Ketocarbenium-Ion **16** erklären können. Dabei sollten dann aber als weitere Produkte dieses Reaktionsweges auch die Bromketone **17**–**19** oder als Folgeprodukt von **17** und **18** das Difluorketon **12a** erwartet werden. Da für deren Anwesenheit keine Hinweise erhalten wurden, schließen wir die intermediäre Bildung des Epoxycarbenium-Ions **15** aus.

Schema 2



Die selektive Reaktion des Epoxids **2d** auf der bromierten Seite war unerwartet, da auch 2,3-Dichloroxirane mit AgBF_4 spontan reagieren. Wir haben deshalb versucht, ob durch einen Überschuß an AgBF_4 eine Reaktion an der chlorierten Seite von **2d** bewirkt werden kann. Die Umsetzung von **2d** mit AgBF_4 im Molverhältnis 1: 4 lieferte tatsächlich ein deutlich verändertes Produktspektrum. Hauptprodukt war mit 73% das ungesättigte Chlorketon **13d**, wohingegen das F/Cl-Keton **12d**, welches bei der 1: 1-Reaktion Hauptprodukt gewesen war, nur mit ca. 2% und das Br/Cl-Keton **14d** gar nicht erhalten wurde. Dafür trat zu ca. 23% das Difluorketon **12a** auf, welches bei der 1: 1-

Reaktion nicht entstanden war. Als Nebenprodukt wurden noch ca. 2% 3,4-Hexandion erhalten.

Das Hauptprodukt **13d** leitet sich also auch bei der Verwendung von überschüssigem AgBF_4 von einem Angriff der Silber-Ionen an der bromierten Seite von **2d** ab. Für die Bildung des F/Cl-Ketons **12d** und des Difluorketons **12a** könnte man dagegen gemäß Schema 2 einen Angriff der Silber-Ionen an der chlorierten Seite von **2d** und nachfolgende Substitution von Brom gegen Fluor in den Ketonen **14d** bzw. **17** und/oder **18** annehmen. Da jedoch das auf diesem Wege ebenfalls erwartete α,β -ungesättigte Bromketon **19** nicht gefunden wurde, bevorzugen wir die folgende Erklärung für die Bildung der fluorierten Ketone **12a** und **d**:

Das Epoxid **2d** wird nur an der bromierten Seite angegriffen. Das dabei gebildete reaktive Epoxycarbenium-Ion **10d** lagert sich dann jedoch nicht quantitativ in das α -Chlor-Ketocarbenium-Ion **11d** um, sondern reagiert teilweise auch mit den im Überschuß vorhandenen BF_4^- -Anionen zu dem F/Cl-Epoxid **2a**⁸⁾. Letzteres liefert mit dem überschüssigen AgBF_4 wie in Schema 1 beschrieben das Difluorketon **12a**. Das α -Chlor-Ketocarbenium-Ion **11d** wird überwiegend zu **13d** deprotoniert und zu einem geringen Anteil von BF_4^- -Anionen zu **12d** fluoriert. Das hohe Ausmaß der Deprotonierung zu **13d** kann eventuell darauf zurückgeführt werden, daß α -Chlor-Ketocarbenium-Ionen eine höhere Lebensdauer haben als die isomeren chlorierten Epoxycarbenium-Ionen.

Das bei allen Umsetzungen in geringen Anteilen erhaltene 3,4-Hexandion ist ein Hydrolyseprodukt. Es wurde jedoch nicht geklärt, ob es bereits während der AgBF_4 -Reaktion durch Hydrolyse der Kationen **11** mit Spuren von Wasser oder erst bei der wässrigen Aufarbeitung aus den Halogenketonen, insbesondere den ungesättigten Halogenketonen **13**, entsteht.

Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß Umsetzungen von gemischt halogenierten 2,3-Dihalogenoxirane mit AgBF_4 geeignet sind für die gezielte Herstellung von α,α -Dihalogenketonen: Die 2-Fluor-3-halogenoxirane **2a** – **c** gaben in hohen Ausbeuten das α,α -Difluorketon **12a**; das 2-Brom-3-chloroxiran **2d** lieferte das α -Chlor- α -fluorketon **12d** in einer deutlich höheren Ausbeute als die Umsetzung des entsprechenden 2,3-Dichloroxirans mit AgBF_4 .

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 60. – IR-Spektren: Beckman 4260 und z. T. Acculab 1. – GC-Analysen: Varian Aerograph 1400; Glassäulen 0.3 × 300 cm. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin Elmer F-21; Glassäulen. – GC/MS- und MS-Analysen: Varian MAT 111 und Hewlett Packard 5985 B.

Synthese der Dihalogenolefine 1a – e

trans-3-Chlor-4-fluor-3-hexen (**1a**): Hergestellt nach Lit.⁹⁾ und isoliert durch PGC (Säule 0.8 × 500 cm, 5% OV 101 auf Chromosorb G; 55 – 160°C bei 3°C/min). Farblose Flüssigkeit. – ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – MS (rel. Int. %): $m/e = 138, 136 (34, 100) \text{M}^+, 123, 121 (12, 36)$

$[M - CH_3]^+$, 109, 107 (18, 53) $[M - C_2H_5]^+$, 101 (58) $[M - Cl]^+$, 85 (85) $[C_5H_6F]^+$, 73 (79) $[C_4H_6F]^+$.

Stereoisomere 3-Brom-4-fluor-3-hexene (1b): Die Herstellung nach Lit.⁹⁾ lieferte ein Gemisch von *cis*- und *trans*-**1b**, welche durch PGC (Säule wie vorstehend; 60–160°C bei 5°C/min) als farblose Flüssigkeiten isoliert wurden.

trans-1b: ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 182, 180 (93, 93) M^+ , 167, 165 (20, 20) $[M - CH_3]^+$, 101 (73) $[M - Br]^+$, 85 (100) $[C_5H_6F]^+$, 73 (88) $[C_4H_6F]^+$.

cis-1b: ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 182, 180 (69, 69) M^+ , 167, 165 (12, 12) $[M - CH_3]^+$, 101 (61) $[M - Br]^+$, 85 (100) $[C_5H_6F]^+$, 73 (94) $[C_4H_6F]^+$.

Die Herstellung von **1c** erfolgte sowohl nach Lit.⁹⁾ als auch auf folgendem Weg:

a) **trans-3,4-Diiod-3-hexen (3):** Ein Gemisch von 5.0 g (61 mmol) 3-Hexin und 15.7 g (62 mmol) Iod in 150 ml Tetrachlormethan wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt, bei Raumtemp. i. Vak. eingengt und **3** als rote Flüssigkeit über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Sdp. 73°C/3 Torr, Ausb. 17.1 g (83%). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.05 (t, *J* = 7.3 Hz; 6H), 2.70 (q, *J* = 7.3 Hz; 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 12.70 (qt, *J* = 128.1 und 4.7 Hz), 44.86 (tq, *J* = 129.8 und 4.5 Hz), 102.57 (tt, *J* = 12.6 und 6.3 Hz). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 336 (100) M^+ , 209 (68) $[M - I]^+$, 82 (43) $[M - I_2]^+$.

b) **Umsetzung von 3 mit AgBF₄:** 5.0 g (25 mmol) AgBF₄ in 100 ml Ether wurden bei Raumtemp. unter starkem Rühren tropfenweise mit 8.5 g (25 mmol) **3** versetzt. Es wurde noch 30 min gerührt, das ausgefallene Silberiodid abgesaugt, das Filtrat nacheinander mit 10proz. wäßriger Natriumchloridlösung und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. bei Raumtemp. verblieb eine rötliche Flüssigkeit, die nach GC-Analyse (Säule 0.3 × 300 cm, 2.5% OV 101 auf Chromosorb G; 60–180°C bei 6°C/min) zu >99% aus **1c** bestand.

trans-3-Fluor-4-iod-3-hexen (1c): ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 228 (83) M^+ , 101 (18) $[M - I]^+$, 85 (53) $[C_5H_6F]^+$, 73 (100) $[C_4H_6F]^+$.

trans-3-Brom-4-chlor-3-hexen (1d): In ein Gemisch von 15.0 g (0.18 mol) 3-Hexin und 35.0 g (0.20 mol) *N*-Bromsuccinimid in 500 ml Tetrachlormethan wurde bei –20°C unter Rühren 24 h ein langsamer Chlorstrom geleitet. Dann wurde auf Eis gegossen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt und aus dem Rückstand **1d** über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp. 69°C/10 Torr, Ausb. 24.4 g (65%), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 200, 198, 196 (14, 58, 44) M^+ , 163, 161 (8, 7) $[M - Cl]^+$, 119, 117 (14, 32) $[M - Br]^+$, 91, 89 (20, 60) $[C_4H_6Cl]^+$, 81 (100) $[C_6H_9]^+$.

C₆H₁₀BrCl (197.5) Ber. C 36.49 H 5.10 Br 40.46 Cl 17.95

Gef. C 36.49 H 5.03 Br 40.29 Cl 17.86

trans-3-Chlor-4-iod-3-hexen (1e): Ein Gemisch von 5.0 g (61 mmol) 3-Hexin und 10.0 g (62 mmol) Iodmonochlorid in 150 ml Tetrachlormethan wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit 10proz. wäßriger Natriumthiosulfatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, bei Raumtemp. i. Vak. eingengt und der Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp. 59°C/5 Torr, Ausb. 9.3 g (62%), rote Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 11.62 (qt, *J* = 127.6 und 4.6 Hz), 12.42 (qt, *J* = 127.6 und 4.4 Hz), 35.91 (tq, *J* = 129.4 und 3.7 Hz), 36.94 (tq, *J* = 130.3 und 3.6 Hz), 99.76 (m), 132.38 (m). – MS (rel. Int. %): *m/e*: 246, 244 (22, 68) M^+ , 91, 89 (29, 90) $[C_4H_6Cl]^+$, 81 (100) $[C_6H_9]^+$, 79 (90) $[C_6H_7]^+$, 53 (86) $[C_4H_5]^+$. – Wegen spontaner Iodausscheidung war keine passende Elementaranalyse zu erhalten.

Epoxidierung der Dihalogenolefine **1a–e**

Allgemeine Arbeitsweise: Gemische von 3-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBS) und der Dihalogenolefine **1** in trockenem Dichlormethan (DCM) wurden bei Raumtemp. gerührt, wobei im Verlaufe der Reaktion 3-Chlorbenzoesäure ausfiel. Diese wurde abgesaugt und das Filtrat wie nachstehend beschrieben aufgearbeitet.

trans-2-Chlor-2,3-diethyl-3-fluoroxiran (2a): 2.0 g (15 mmol) **1a** und 3.0 g (17 mmol) *m*-CPBS in 50 ml DCM ließ man 1 h reagieren. Das Filtrat wurde nacheinander mit 10proz. wäßriger Natriumsulfatlösung, 10proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, bei ca. 60°C über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen eingengt und der Rückstand i. Vak. über die gleiche Kolonne destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 45°C/60 Torr, Ausb. 1.9 g (85%). – ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 2986, 2941, 2883, 1477, 1457, 1446, 1381, 1328, 1276, 1189, 1139, 1117, 1074, 1030, 970, 855 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 88 (5) [C₄H₅FO]⁺, 78, 76 (23, 64) [C₃H₅Cl]⁺, 59 (27) [C₃H₄F]⁺, 57 (91) [C₃H₅O]⁺, 41 (100) [C₃H₅]⁺.
C₆H₁₀ClFO (152.6) Ber. C 47.23 H 6.61 Cl 23.23 F 12.45
Gef. C 47.57 H 6.46 Cl 23.03 F 12.28

trans- und cis-2-Brom-2,3-diethyl-3-fluoroxiran (trans- und cis-2b): 3.0 g (17 mmol) **1b** (*cis-trans*-Gemisch) und 3.2 g (19 mmol) *m*-CPBS in 100 ml DCM ließ man 3 h reagieren und arbeitete wie vorstehend auf. Aus dem Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels wurden *cis*- und *trans*-**2b** mittels PGC isoliert (Säule 0.8 × 500 cm, 5% OV 101 auf Chromosorb G; 60–160°C bei 5°C/min)¹⁰.

trans-2b: Farblose Flüssigkeit, Ausb. 2.8 g (86%). – ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – IR (CDCl₃): 2976, 2937, 2878, 1471, 1457, 1433, 1378, 1323, 1271, 1184, 1103, 1025, 986, 965, 837, 784 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 122, 120 (39, 39) [C₃H₅Br]⁺, 59 (13) [C₃H₄F]⁺, 57 (100) [C₃H₅O]⁺.

C₆H₁₀BrFO (197.0) Ber. C 36.57 H 5.12 F 9.64 Gef. C 36.63 H 4.98 F 9.54

cis-2b: Farblose Flüssigkeit, Ausb. 0.25 g (7.7%). – ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – IR (CDCl₃): 2984, 2943, 2883, 1452, 1383, 1337, 1324, 1268, 1194, 1117, 1074, 1039, 993, 833, 512 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 122, 120 (38, 38) [C₃H₅Br]⁺, 59 (16) [C₃H₄F]⁺, 57 (100) [C₃H₅O]⁺.

C₆H₁₀BrFO (197.0) Ber. C 36.57 H 5.12 Br 40.55 Gef. C 36.77 H 5.04 Br 40.87

Epoxidierung von cis-1b: 3.2 g (18 mmol) *cis*-**1b** und 3.4 g (21 mmol) *m*-CPBS in 100 ml DCM ließ man 3 h reagieren und arbeitete wie vorstehend auf. Trennung durch PGC (Bedingungen wie vorstehend) lieferte *cis*-**2b**. Ausb. 2.9 g (83%).

trans-2,3-Diethyl-2-fluor-3-iodoxiran (2c): Einer Lösung von 5.0 g (22 mmol) **1c** in 100 ml DCM wurden unter Rühren jeweils im Abstand von 1 h fünf Portionen von je 0.70 g (4.0 mmol) *m*-CPBS zugefügt. Das Gemisch wurde noch 1.5 d gerührt, auf –20°C abgekühlt, filtriert und i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. Der Rückstand wurde in 50 ml Pentan gelöst, die Lösung auf –20°C gekühlt, die erneut ausgefallene 3-Chlorbenzoesäure abgesaugt und das Filtrat bei Raumtemp. i. Vak. von Pentan befreit. Aus dem flüssigen Rückstand wurde säulenchromatographisch (Säule 2.7 × 70 cm, Kieselgel 60, Pentan; 0°C) **2c** isoliert. Ausb. 2.5 g (47%), rötliche Flüssigkeit. – ¹H- und ¹⁹F-NMR vgl. Tab. – IR (CDCl₃): 2980, 2930, 2882, 1471, 1460, 1450, 1438, 1383, 1326, 1274, 1184, 1129, 1110, 1104, 1090, 1028, 988, 962, 833, 596, 557, 529, 500, 442 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 244 (10) M⁺, 187 (8) [M – C₃H₅O]⁺, 88 (11) [C₄H₅FO]⁺, 60 (13) [C₃H₅F]⁺, 59 (30) [C₃H₄F]⁺, 57 (100) [C₃H₅O]⁺. – Wegen spontaner Iodausscheidung war keine passende Elementaranalyse zu erhalten.

trans- und *cis*-2-Brom-3-chlor-2,3-diethyloxiran (*trans*- und *cis*-**2d**): 20.0 g (0.10 mol) **1d** und 22.0 g (0.13 mol) *m*-CPBS in 250 ml DCM ließ man 4 d reagieren. Dann wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Als Rückstand verblieb eine gelbe Flüssigkeit, die zu ca. 90% aus **2d** bestand. Ausb. 16.7 g (70%, ber. für 90% Reinheit). – 5.0 g des Rohproduktes wurden unter Wasserkühlung säulenchromatographisch getrennt (Bedingungen wie vorstehend), wobei 1.9 g *trans*-**2d**, 0.40 g *cis*-**2d** und 2.3 g **9** erhalten wurden. – 11.0 g des Rohproduktes wurden bei –20°C unter sonst gleichen Bedingungen säulenchromatographisch getrennt, wobei 9.6 g *trans*-**2d** und 0.50 g **9** erhalten wurden.

trans-**2d**¹¹): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (Film): 2978, 2937, 2879, 1462, 1439, 1382, 1270, 1108, 1098, 1079, 1011, 954, 935, 810, 748, 716, 634, 598, 562, 513, 417 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 157, 155 (5, 6) [M – C₃H₅O]⁺, 121, 119 (4, 4) [C₃H₄Br]⁺, 77, 75 (7, 18) [C₃H₄Cl]⁺, 57 (100) [C₃H₅O]⁺.

C₆H₁₀BrClO (213.4) Ber. C 33.75 H 4.72 Gef. C 34.42 H 4.90

cis-**2d**¹¹): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR vgl. Tab. – IR (CDCl₃): 2985, 2943, 2884, 1464, 1405, 1383, 1138, 1117, 1069, 1014, 960, 817, 604, 521, 505, 444 cm⁻¹. – MS (rel. Int. %): *m/e* = 135, 133 (1, 2) [M – Br]⁺, 121, 119 (3, 3) [C₃H₄Br]⁺, 77, 75 (5, 13) [C₃H₄Cl]⁺, 57 (100) [C₃H₅O]⁺.

4-Brom-4-chlor-3-hexanon (**9**): Schwach gelbe Flüssigkeit¹¹). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): CH₃CH₂CO: ABX₃-System mit δ_A 3.11, δ_B 3.00, δ_X 1.18 (*J*_{AB} = –17.8, *J*_{AX} = 7.2, *J*_{BX} = 7.3 Hz), CH₃CH₂CBrCl: ABX₃-System mit δ_A 2.50, δ_B 2.39, δ_X 1.20 (*J*_{AB} = –14.8, *J*_{AX} = 7.2, *J*_{BX} = 7.1 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 9.16, 10.56, 29.43, 37.34, 82.59, 199.60. – IR (Film): 1728 cm⁻¹ (C=O). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 122, 120 (7, 7) [C₃H₂Br]⁺, 77, 75 (5, 15) [C₃H₄Cl]⁺, 57 (100) [C₃H₅O]⁺. – CI-MS (rel. Int. %): *m/e* = 217, 215, 213 (34, 100, 82) [M + H]⁺.

Epoxidierung von 1e: Einer Lösung von 3.0 g (12 mmol) **1e** in 100 ml DCM wurden bei 0°C unter Rühren jeweils im Abstand von 1 h fünf Portionen von je 0.40 g (2.3 mmol) *m*-CPBS zugefügt. Nach jeder Zugabe trat eine Erwärmung sowie Iodausscheidung ein. Das Gemisch wurde noch 20 h bei 0°C gerührt und wie bei der Epoxidierung von **1c** beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt nach Entfernen von Pentan zeigte im Gaschromatogramm ca. 22 Peaks; der Peak von **1e** war verschwunden (Säule 0.3 × 300 cm, 2.5% OV 101 auf Chromosorb G; 60–180°C bei 6°C/min). Die säulenchromatographische Trennung bei –20°C (sonstige Bedingungen wie bei der Trennung von **2c**) lieferte kein Produkt, welches einem Epoxid **2e** zugeordnet werden konnte.

Versuche zur Thermostabilität der Epoxide trans-2a–d: In einem Kölbchen mit Rückflußkühler wurde jeweils 1.0 g der Epoxide **2a–d** unter Rühren erwärmt. Die Temperatur wurde von 30°C jeweils nach 1 h um 10°C gesteigert bis zu der Temperatur, bei der erstmals Folgeprodukte durch Zersetzung oder Isomerisierung auftraten. Die Probe wurde dann auf dieser Temperatur belassen, bis das Epoxid verschwunden war. Der Verbrauch wurde verfolgt durch GC-Analyse bei den Epoxiden **2a, b** und **d** (Säule 0.3 × 300 cm, 2.5% OV 101 auf Chromosorb G; 60–180°C bei 6°C/min) bzw. durch ¹H-NMR-Analyse bei dem thermolabilen Epoxid **2c**.

Berechnung der Gibbsschen Bildungsenthalpien von 2a–d: Die Berechnung erfolgte nach der Formel $G_f^0 = A + BT$ für die Temperatur von 300 K. Die *A*- und *B*-Werte wurden Lit.⁵⁾ entnommen.

Umsetzungen mit AgBF₄

Allgemeine Arbeitsweise: AgBF₄ wurde bei Raumtemp. in trockenem Ether gelöst (2 Phasen). Dann wurde unter Rühren eine Lösung des entsprechenden Substrates in Ether zugetropft, wobei spontan Silberhalogenid ausfiel. Es wurde noch 30 min gerührt, das Gemisch mit 5proz. wäßriger

Natriumchloridlösung geschüttelt, und die Silbersalze wurden abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck weitgehend entfernt, wobei ein flüssiger Rückstand verblieb. Dieser wurde durch GC analysiert (Säule 0.3×300 cm, 2.5% OV 101 auf Chromosorb G; $60-180^\circ\text{C}$ bei $6^\circ\text{C}/\text{min}$). Mittels PGC wurden daraus einzelne Produkte isoliert (Säule 0.8×500 cm, 5% OV 101 auf Chromosorb G; $50-160^\circ\text{C}$ bei $2^\circ\text{C}/\text{min}$).

Umsetzung von 2a mit AgBF_4 : 0.60 g (3.1 mmol) AgBF_4 in 25 ml Ether und 0.50 g (3.3 mmol) **2a** in 5 ml Ether ergaben 0.60 g flüssigen Rückstand. Die GC-Analyse zeigte die Peaks von **12a** (91%; Ret.-Zeit 3.4 min), **13a** (5%; Ret.-Zeit 4.8 min) und 3,4-Hexandion (1%; Ret.-Zeit 3.2 min). – Mittels PGC wurde **12a** isoliert und durch sein ^1H - sowie ^{19}F -NMR-Spektrum identifiziert. Die Ketone **13a** und 3,4-Hexandion konnten wegen der geringen Anteile im Rohprodukt nicht isoliert werden. Die Zuordnung wurde für **13a** aufgrund der GC/MS-Daten und für 3,4-Hexandion aufgrund der Ret.-Zeit vorgenommen.

4,4-Difluor-3-hexanon (12a): Farblose Flüssigkeit. – ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.01$ (t, $J = 7.5$ Hz; 3H), 1.17 (t, $J = 7.2$ Hz; 3H), 2.01 (tq, $J = 17.4$ und 7.5 Hz; 2H), 2.71 (qt, $J = 7.2$ und 1.2 Hz; 2H). – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3): $\delta = -109.76$ (tt, $J = 17.4$ und 1.2 Hz). – IR (CDCl_3): 2981, 2938, 2877, 1742, 1459, 1404, 1301, 1207, 1182, 1104, 1021, 981, 974, 801, 659 cm^{-1} . MS (rel. Int. %): $m/e = 136$ (13) M^+ , 79 (48) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_2]^+$, 59 (38) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{F}]^+$, 57 (100) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$. – CI-MS (rel. Int. %): $m/e = 137$ (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$. – Die Substanz war auch nach mehrmaliger PGC-Trennung mit ca. 0.5% 3,4-Hexandion verunreinigt, so daß eine Elementaranalyse nicht stimmen konnte.

4-Fluor-4-hexen-3-on (13a): GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 116$ (29) M^+ , 101 (22) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 87 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 59 (74) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{F}]^+$, 57 (69) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$.

Umsetzung von 2b mit AgBF_4 : 0.30 g (1.5 mmol) AgBF_4 in 25 ml Ether und 0.30 g (1.5 mmol) **2b** in 5 ml Ether ergab 0.10 g flüssigen Rückstand. Die GC-Analyse zeigte die Peaks von **12a** (91%), **13a** (4%) und 3,4-Hexandion (1%).

Umsetzung von 2c mit AgBF_4 : 0.30 g (1.5 mmol) AgBF_4 in 25 ml Ether und 0.40 g (1.6 mmol) **2c** in 5 ml Ether ergab 0.15 g flüssigen Rückstand. Die GC-Analyse zeigte die Peaks von **12a** (92%), **13a** (4%) und 3,4-Hexandion (1%).

Umsetzung von 2d mit AgBF_4 im molaren Verhältnis 1:1: 2.5 g (13 mmol) AgBF_4 in 50 ml Ether und 2.8 g (13 mmol) **2d** in 10 ml Ether ergaben 1.5 g flüssigen Rückstand. Die GC-Analyse zeigte die Peaks von **12d** (42%; Ret.-Zeit 6.0 min), **13d** (36%; Ret.-Zeit 9.1 min), **14d** \equiv **9** (19%; Ret.-Zeit 12.1 min) und 3,4-Hexandion (1%; Ret.-Zeit 3.2 min). Die Zuordnungen erfolgten durch Vergleich der Ret.-Zeiten mit denen von authentischem **12d**⁷⁾, **13d**⁷⁾, **14d** (\equiv **9** aus der Isomerisierung von **2d**) und 3,4-Hexandion. Diese Zuordnungen wurden bestätigt durch GC/MS-Daten der vier Komponenten, welche mit denen der authentischen Verbindungen übereinstimmen.

Umsetzung von 14d mit AgBF_4 : 1.0 g (5.0 mmol) AgBF_4 in 50 ml Ether und 0.60 g (2.8 mmol) **14d** in 5 ml Ether ergab 0.50 g flüssigen Rückstand. Eine GC-Analyse zeigte die Peaks von unverbrauchtem **14d** (62%) sowie der Produkte **12d** und **13d** im Flächenverhältnis von 2.4:1.

Umsetzung von 2d mit AgBF_4 im molaren Verhältnis 1:4: 5.0 g (26 mmol) AgBF_4 in 50 ml Ether und 1.4 g (6.6 mmol) **2d** in 5 ml Ether ergab 0.60 g flüssigen Rückstand. Eine GC-Analyse zeigte die Peaks von **12a** (23%), **12d** (2%), **13d** (73%) und 3,4-Hexandion (2%).

- ¹⁾ 4. Mittel.: K. Griesbaum, G. O. Lie und E. Raupp, Chem. Ber. **114**, 3273 (1981).
- ²⁾ K. Griesbaum und J. Brüggemann, Chem. Ber. **105**, 3638 (1972), sowie dort zitierte Arbeiten.
- ³⁾ Behandlung der isolierten Probe von **2c** mit einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung lieferte farbloses **2c**.
- ⁴⁾ Die ¹³C-NMR-Spektren waren eine zusätzliche Stütze für diese Zuordnungen. Sie werden im Zusammenhang mit denen einer größeren Anzahl von Halogenoxiranen separat publiziert und diskutiert.
- ⁵⁾ R. C. Reid, J. M. Prausnitz und T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, S. 278 ff., Mc Graw Hill, New York 1977.
- ⁶⁾ M. Spraul, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁷⁾ K. Griesbaum, H. Keul, R. Kibar, B. Pfeffer und M. Spraul, Chem. Ber. **114**, 1858 (1981).
- ⁸⁾ Über Substitutionen von Brom bzw. Chlor gegen Fluor in 2-Halogenoxiranen mit Fluorierungsreagenzien wurde vor kurzem berichtet: J. Leroy, J. Benson, M. Hunilieri, C. Wakselman und F. Mathey, Tetrahedron Lett. **1980**, 1931.
- ⁹⁾ G. A. Olah, M. Nojima und J. Kerekes, Synthesis **1973**, 780.
- ¹⁰⁾ Das Rohprodukt dieser Reaktion enthielt nur das *trans*-Isomere von **1b**. Das *cis*-Isomere entstand, wie durch GC-Analyse gezeigt wurde, erst während der Destillation.
- ¹¹⁾ Trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Trennung waren aufgrund der GC-Analyse noch Verunreinigungen vorhanden. Eine Reinigung durch PGC gelang wegen der Thermolabilität nicht.

[353/82]