

283. Fluororganische Synthesen V¹⁾²⁾ **Darstellung und Abwandlung von Chlorfluorocyclopropanen - Ein gezielter Zugang zu Fluorallylkoholen**

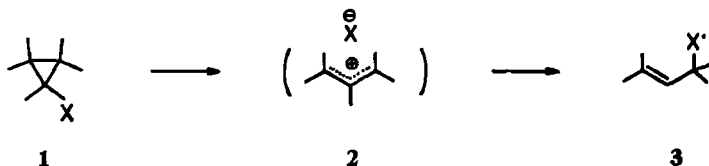
von **Manfred Schlosser** und **Le Van Chau**

Institut de chimie organique de l'Universite, Rue de la Barre 2, 1005 Lausanne

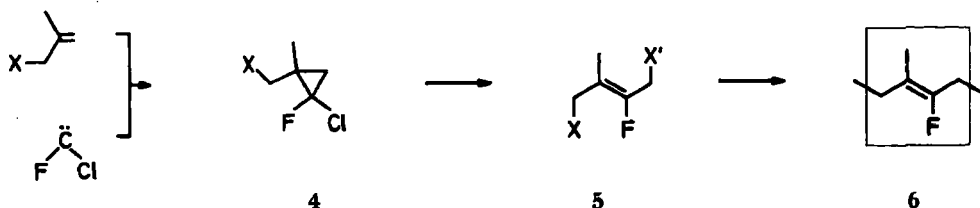
(4. VII. 75)

Fluoroorganic Syntheses V. Preparation and Transformation of Chlorofluorocyclopropanes. - A Selective Approach to Fluoroallylic Alcohols. *Summary.* Chlorofluorocarbene addition to unsaturated compounds is particularly convenient and efficient in a two-phase system. This method works satisfactorily even if the olefin carries base-sensitive substituents. The resultant chlorofluorocyclopropanes can be ring-opened by silver-salt assisted acetolysis affording 2-fluoroallylacetates, which yield 2-fluoroallylic alcohols upon saponification.

Halogenocyclopropane (1) lassen sich vielfältig abwandeln; unter anderem durch Metall/Halogen-Austausch [4] [5], durch Reduktion (Wasserstoff/Halogen-Austausch) [6] und durch Ringsprengung [7]. Vom präparativen Standpunkt aus sind vor allem solche Dreiringöffnungen willkommen, die über delokalisierte Carbokationen **2** zu Allyl-Derivaten **3** führen.



Wir überlegten nun, ob sich nicht auf analoge Weise Chlorfluorocyclopropane **4**, die bequem und ökonomisch aus Olefinen zugänglich sind, in 2-Fluorallyl-Derivate vom Typ **5** überführen liessen. Solche Produkte wären ideale Bausteine für die Synthese selektiv fluorierter Terpene (Partialstruktur **6**) von denen man sich interessante Antimetabolit-Wirkungen erhoffen darf [8] [9].



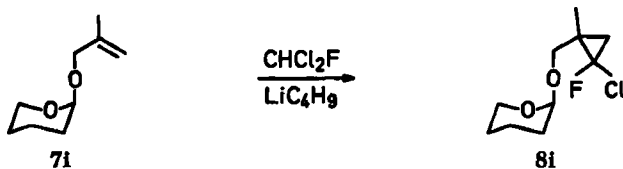
¹⁾ IV. Mitt., s. [1].

²⁾ Einschlägige Kurzveröffentlichungen, s. [2] [3].

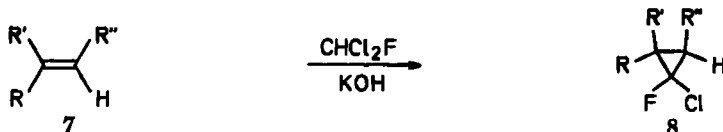
Zweifellos wäre es auch möglich, solche Fluorterpene durch *Wittig*-Reaktion, insbesondere in ihrer *Horner*-Variante [10] [11] oder mittels SCOOPY-Technik [12] [13], aufzubauen. In jedem Falle müssten dann aber als Fluorquellen gefährliche, zu unkontrollierter Umsetzung neigende Reagentien dienen, nämlich wasserfreie Fluorwasserstoffsäure oder Perchlorylfluorid. Für die Phosphonat-Methode [10] kommt noch eine ungünstige Stereoselektivität hinzu.

Andererseits war auch der auf Chlorfluorocyclopropanen beruhende Synthesepfad stellenweise mit Fragezeichen zu versehen. Vorab war es ungewiss, ob die vorgesehene Ringöffnung $4 \rightarrow 5$ unter hinreichend milden Reaktionsbedingungen ablaufen würde. Während nämlich Cyclopropyl-*p*-toluolsulfonate (**1**, $X = \text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$) in polaren Lösungsmitteln schon nahe bei Raumtemperatur Cyclopropyl/Allyl-Umlagerungen eingehen (wobei zugleich die Toluolsulfonat-Gruppe etwa gegen einen Hydroxyl- oder Acetat-Rest ausgetauscht wird; **3**, $X' = \text{OH}, \text{OOCCH}_3$ usw.), sind Chlorfluorocyclopropane thermisch bis in den Bereich von 200° stabil. Erst zusätzliche aktivierende Einflüsse vermögen die Ringöffnung so weit zu erleichtern, dass sie methodisch attraktiv wird. Zwei bewährte Möglichkeiten zur Reaktivitätssteigerung kamen für unser Vorhaben aus strukturellen Gründen nicht in Frage: vermehrte Ringspannung durch Einbau in ein bicyclisches System [14] [15] und Stabilisierung der allyl-kationischen Zwischenstufe **2** durch kräftige Elektronendonoren-Liganden, etwa Aryl- oder Alkoxy-Gruppen [16] [17]. Somit blieb nur der Versuch, die heterolytische Spaltung der Kohlenstoff-Chlor-Bindung durch Zugabe von Silberionen zu beschleunigen. Allerdings war derartige Silberion-Katalyse – von einem einzelnen Ausnahmefall abgesehen [18] – nur beobachtet worden, wenn Brom [19] oder Jod [20] anionisch vom Dreiring abgelöst werden sollte. Es blieb fraglich, ob sie auch zur Abtrennung des in Chlorfluorocyclopropanen besonders fest gebundenen Chlors tauglich wäre.

Der Synthesepfad beinhaltet noch eine andere einschneidende Auflage. Das Chlorfluorocyclopropan soll eine weitere funktionelle Gruppe (X in Formel **4**) tragen, damit die Fluorisopren-Einheit auch in die Mitte einer Terpen-Struktur eingefügt werden kann. Anfänglich beabsichtigten wir, die Chlorfluorocyclopropane auf organometallische Arbeitsweise [6] [21] herzustellen. Dann war es aber unumgänglich, die funktionelle Gruppe zu schützen. So haben wir 2-Methyl-allylalkohol in sein Tetrahydropyranyl-Derivat **7i** übergeführt. Daraus erhielt man in 47proz. Ausbeute das Chlorfluorocyclopropan **8i** (*syn*: *anti* = 53 : 47), das nahezu quantitativ zum freien Alkohol (**8h**) hydrolysiert werden konnte.



Später fanden wir einen erheblich rationelleren Zugang zu den gewünschten Cyclopropan-Derivaten auf der Grundlage der Zweiphasentechnik. Die von *Makosza* empfohlene Methode [22] zur Herstellung von Dichlorcyclopropanen liess sich mit gewissen Abänderungen [2] sehr erfolgreich auf Chlorfluorocyclopropane (**8**) übertragen.



Überraschenderweise unterziehen sich auch Olefine (7), die empfindliche funktionelle Gruppen tragen, glatt dieser Reaktion. Wie wir anhand einer repräsentativen Auswahl von Beispielen (s. Tab. 1) belegen können, gelingt die Dreiring-Bildung auch in Gegenwart von Hydroxyl-[2], Acetoxy- und Acetal-Gruppen sowie Halogen-Atomen [23], selbst wenn diese in stark «substitutionsgefährdeter» Allylstellung untergebracht sind. Ähnlich schonend arbeiten als Carben-Lieferanten ansonsten nur noch Halogenmethylquecksilber-Verbindungen [24] [25].

Tabelle 1. Chlorfluorocyclopropane 8, erhalten durch Anlagerung von Chlorfluorcarben an ungesättigte Substrate

	Substituenten			Ausb. ^{a)}	<i>syn</i> -8/ <i>anti</i> -8- Ver- hältnis ^{b)}
	R	R'	R''	[%]	
8a	H ₃ C	CH ₃	H	30 ^{e)}	–
8b	H ₃ C	CH ₃	CH ₃	43	2,6
8c	H ₅ C ₂	C ₂ H ₅	H	71	–
8d	H ₇ C ₃	CH ₃	H	46	1,2 ^{d)}
8e	(H ₃ C) ₂ CHBr–CHBr–CH ₂ –CH ₂	CH ₃	H	68 ^{e)}	f)
8f	ClCH ₂	CH ₃	H	37	f)
8g	HO–CH ₂	H	H	15 ^{g)} h)	f)
8h	HO–CH ₂	CH ₃	H	24 ^{g)}	1,1
8i	–O–CH ₂	CH ₃	H	47	1,1
8j	–CH ₂ –CH ₂	CH ₃	H	49	f)
8k	(H ₃ C ₂ O) ₂ CH–CH ₂ –CH ₂	CH ₃	H	43	f)
8l	H ₃ CCOO–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂	CH ₃	H	40	f)

^{a)} Präparativ isolierte Mengen. Die Ausbeuten lassen sich mitunter noch ganz erheblich verbessern, wenn man 2, 5, 8, 15, 18, 21-Hexaoxa-tricyclo[20.4.0.0^{9,14}]hexacosan anstelle eines Ammonium-Salzes als Phasentransfer-Agens verwendet (unveröffentlichte Versuche mit *C. Tarchini*, vgl. [23]).

^{b)} Wegen einer Definition von *syn* und *anti*, s. [6].

^{c)} Organometallische Arbeitsweise (Butyllithium als Base, Hexan-Lösung) liefert 53% **9a**.

^{d)} Diastereomerenverhältnis mittels fluormagnetischer Resonanzspektroskopie ermittelt.

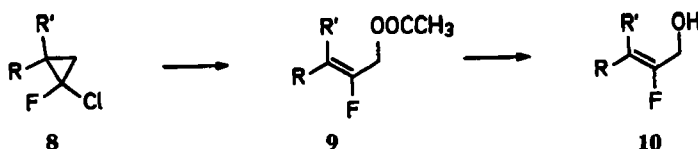
^{e)} Ausbeute an 2-Chlor-1-fluor-2-methyl-2-(2-methyl-2-penten-1-yl)-cyclopropan, erhalten durch Entbromierung des unmittelbaren Reaktionsproduktes **9e** mit Zink in Eisessig.

^{f)} Bislang keine Diastereomerenentrennung erreicht.

^{g)} Reaktion im Autoklaven ausgeführt.

^{h)} Je nach Versuchsausführung oftmals sehr viel schlechtere Ausbeute. Hauptprodukt ist stets Orthoameisensäuretriallylester. Insgesamt empfiehlt sich hier wohl eher, 1-(2-Tetrahydropyranoxy)-2-propen als Olefin-Komponente einzusetzen, daran das Chlorfluorcarben – auf organometallische Weise erzeugt – anzulagern und schliesslich das gewonnene Cyclopropan-Derivat säurekatalysiert zu solvolysieren (Methanol, Spur *p*-Toluolsulfonsäure, 1 Std., 70°).

Die Ringöffnung bedarf ausgesuchter und sorgfältig eingehaltener Reaktionsbedingungen. Silberacetat allein ist zu reaktionsträge. Elektrophilere Silbersalze wie Silberperchlorat und Silbertetrafluorborat drohen – schon in der Kälte – die entstehenden Allyl-Derivate in verkohlenden Folgereaktionen zu zerstören. Gute Ergebnisse erzielten wir dagegen mit Silberacetat als Reagens und Essigsäure als Lösungsmittel im Temperaturbereich 80–110°, wenn katalytische Mengen Silbertetrafluorborat zugegen waren. Die auf diese Weise gewonnenen 2-Fluor-2-alken-1-ylacetate (2-Fluorallyl-acetate; *Z/E*-Gemische!) (**9**) lassen sich unter erstaunlich milden Bedingungen zu den freien Alkoholen **10** verseifen (Tab. 2). Offenbar macht sich der



elektronenanziehende Einfluss des Halogens in der benachbarten Acetoxy-Gruppe noch hinreichend stark bemerkbar, um bereits im pH -Bereich nahe bei 8 rasche Hydrolyse zu gewährleisten. Gewöhnliche Essigsäureester werden unter solchen Umständen nicht angegriffen. Somit entledigt sich das Diacetat **9I** bei Behandlung mit Hydrogencarbonat-Lösung selektiv nur einer, nämlich der allylständigen Schutzgruppe, während die andere unberührt bleibt. Mitunter isoliert man nach der Ring-

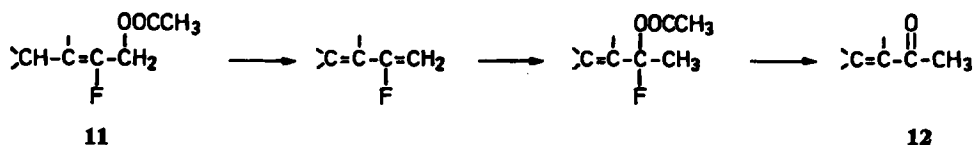
Tabelle 2. Ringöffnung von Chlorfluorocyclopropanen **8** zu 2-Fluorallylacetaten **9** und deren Verseifung zu 2-Fluorallylalkoholen **10**

RR'C=CF—CH ₂ OR''	Substituenten		Ausbeuten [%]	
	R	R'	9 (R'' = OCCH ₃)	10 (R'' = H) b)
a)				
a	CH ₃	CH ₃	61	53
c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	32	—
d	C ₃ H ₇	CH ₃	64	60
1	H ₃ CCOOCH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	50	53

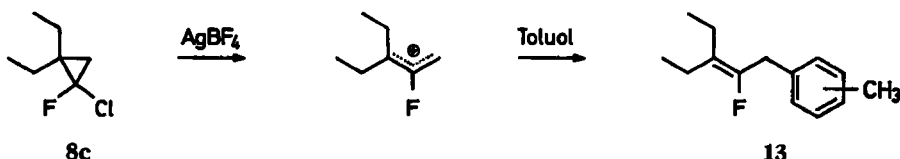
a) Gegebenenfalls *Z/E*-Mischung.

b) Bezüglich **9**.

öffnung, vor allem bei längerer Reaktionsdauer, ausser dem gewünschten 2-Fluorallyl-acetat (Partialstruktur **11**) ein α,β -ungesättigtes Keton **12** als Nebenprodukt, das vermutlich im Zuge einer Abspaltung und stellungsverschobener Wiederanlageung von Essigsäure entsteht.



Die Ringöffnung lässt sich auch in weniger polaren Medien herbeiführen. Erzeugt man die Allylkation-Zwischenstufe etwa in Toluol, so stabilisiert sie sich im Zuge einer elektrophilen Substitution des Aromaten (zu **13**).



Das Reaktionsprodukt **13** scheint annähernd gleiche Anteile *ortho*- und *para*-Isomer zu enthalten.

Dank gebührt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, für finanzielle Unterstützung (Projekt Nr. 2.593.71) sowie der Hoechst AG, die uns für diese Arbeiten erneut Fluorkohlenwasserstoffe zur Verfügung gestellt hat. Bei der Ausarbeitung einiger Versuche haben Frau Dr. Y. Bessière und Frau B. Spahić wesentliche Beiträge geleistet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise: [1].

1. Olefine. – a) *5,6-Dibrom-2,6-dimethyl-1-hepten (7e)*. 357 g (1 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden in 1 l Tetrahydrofuran suspendiert und unter Eiskühlung tropfenweise (binnen 2 Std.) mit 625 ml 1,6M Butyllithium-Lösung (in Hexan) versetzt. Nach weiteren 2 Std. bei 0° wurden 126 g (1 mol) 6-Methyl-5-hepten-2-on zugefügt, und das Rühren – jetzt bei 25° – über Nacht fortgesetzt. Es wurde in 1 l Wasser gegossen, die organische Schicht abgehoben und die wässrige Phase 3mal mit je 100 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigte organische Lösung wurde 3mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel mit einer Widmer-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde erst auf kurzem Wege übergetrieben und dann sorgfältig durch eine Widmer-Kolonne fraktioniert; 60,5 g (49%) *2,6-Dimethyl-1,5-heptadien*, Sdp. 70–72°/52 Torr. – MS. (*m/e*): 124 (1%, *M*⁺); 69 (100%). – ¹H-NMR.: 5,07 (*m*, *t*-artig, 1 olefin. H); 4,63 (*m*, *s*-artig, 2 olefin. H); 2,0 (*m*, br., zwei Methylgruppen) und 1,68, 1,66 sowie 1,60 (3*s*, drei Methylgruppen).

C_9H_{16} (124,2) Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. C 87,09 H 12,82%

11 g (90 mmol) des Diens wurden in 100 ml Äther gelöst, auf – 78° gekühlt und tropfenweise bei schnellem Rühren mit 14 g (90 mmol) Brom versetzt. Sobald das Gemisch Raumtemperatur erreicht hatte (nach ungefähr 1 Std.), wurde destilliert. Bei 90–96° Torr gingen 10,5 g (40%) des Dibromids **7e** über. – ¹H-NMR.: 4,77 (*m*, *s*-artig, 2 olefin. H); 4,2 (*m*, *d*-artig, 1 Methin-H); 1,8 (2*m*, 2 Methylgruppen); 1,98 und 1,82 (2*s*, 2 brom-benachbarte, diastereotope Methylgruppen); 1,75 (*s* mit Feinaufspaltung, allylständige Methylgruppe).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (284,0) Ber. C 38,06 H 5,68% Gef. C 38,06 H 6,73%

b) *2-Methyl-3-(2-tetrahydropyranloxy)-1-propen (71)*. Eine Mischung aus 72 g (1 mol) 2-Methylallylalkohol und 84 g (1 mol) 2,3-Dihydro-4*H*-pyran sowie 2 Tropfen konz. Salzsäure wurde 3 Std. bei 25° gehalten, mit einigen NaOH-Plättchen versetzt und destilliert. Man erhielt 135 g (87%) gas-chromatographisch (2*m*, 20% DEGS, 120°) reines **71**, Sdp. 91–93°/30 Torr. – ¹H-NMR.: 4,93 und 4,67 (2*s*, br., 2 olefin. H); 4,58 (*s*, br., Methin-H); 3,98 und 3,87 (2*s*, br., diastereotope H der allylständigen Methylengruppe); 3,7 (*m*, br., andere sauerstoff-benachbarte Methylengruppe); 1,73 (*s*, Methylgruppe) sowie 1,6 ppm (*m*, 3 Methylgruppen im Pyran-Ring).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156,2) Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 69,27 H 10,42%

c) *5-Acetoxy-2-methyl-1-penten (71)*. Eine mittels Eis/Kochsalz-Mischung gekühlte Lösung von 2-Methylmagnesiumchlorid (aus 45,2 g \cong 0,5 mol 2-Methylallylchlorid und 50 g \cong 2 g-Atom Magnesium in 300 ml Tetrahydrofuran bereitet [26]) absorbierte Äthylenoxid (ca. 1,2 mol), das binnen 30 Min. unter kräftigem Rühren eingeleitet wurde, mit exothermer Reaktion. Man liess 15 Std. bei RT. stehen und fügte dann tropfenweise 32 ml (0,34 mol) Essigsäureanhydrid zu. Nach weiteren 4 Std. Rühren wurde in Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit

50 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit 50 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Fraktionierung ergab 35 g (50%) gas-chromatographisch (2m, 20% DEGS, 100°) reines **7l**, Sdp. 75–80°/23 Torr. – MS. (*m/e*): 82 (38%, $M^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$); 43 (100%). – $^1\text{H-NMR.}$: 4,71 (*m*, *s*-artig, 2 olefin. H); 4,03 (*t*, $J = 6,3$, sauerstoff-benachbarte Methylengruppe); 2,1–1,6 (*m*, br., zwei andere Methylengruppen); 1,98 (*s*, Methylgruppe des Acetoxy-Restcs); 1,73 (*s*, allylständige Methylgruppe).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142,2) Ber. C 67,57 H 9,92% Gef. C 67,66 H 10,27%

d) *5,5-Diäthoxy-2-methyl-1-penten* (**7k**). Eine Mischung von 2-Methallylmagnesiumchlorid (aus 0,5 mol 2-Methallylchlorid; [26]) und 62 g (0,3 mol) Bromacetaldehyd-diäthylacetal in 400 ml Tetrahydrofuran kochte 36 Std. unter Rückfluss. Es wurde mit Eiswasser hydrolysiert, die organische Schicht abgehoben, die wässrige Phase gerade bis zum Auflösen der Trübung mit 1n Schwefelsäure versetzt und 3mal mit je 100 ml Petroläther (Siedebereich 40–60°) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen (3 × 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung, 3 × 50 ml Wasser), getrocknet und eingedampft. Destillation lieferte 50 g (92%) gas-chromatographisch (3m, 30% DEGS, 120°) reines **7k**, Sdp. 75–77°/14 Torr. – $^1\text{H-NMR.}$: 4,67 (*m*, *s*-artig, 2 olefin. H); 4,39 (*t*, $J = 5,3$, Methingruppe); 3,5 (*m*, 4 paarweise diastereotope H der sauerstoff-benachbarten Methylengruppen); 1,9 und 1,8 (*m*, br., zwei andere Methylengruppen); 1,72 (*s*, verbreitert, allylständige Methylgruppe); 1,12 (*t*, $J = 7$, zwei andere Methylgruppen).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172,3) Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,49 H 11,57%

e) *2-(3-Methyl-3-buten-1-yl)-1,3-dioxolan* [*4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2-methyl-1-buten*] (**7j**). Genau wie im vorstehenden Abschnitt d) beschrieben, wurden 0,3 mol 2-Brommethyl-1,3-dioxolan [27] zu **7j** umgesetzt; Ausb. 27,7 g (65%); Sdp. 170–175°; Gas-Chromatographic: 2m, 20% DEGS, 120°. – $^1\text{H-NMR.}$: 4,77 (*t*, $J = 4$, 1 Methingruppe); 4,7 (*m*, 2 olefin. H); 3,8 (*m*, zwei Methylengruppen vom Heterocyclus); 2,1 und 1,8 (*m*, die zwei anderen Methylengruppen); 1,75 (*t*, $J = 1$, allylständige Methylgruppe).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142,2) Ber. C 67,57 H 9,92% Gef. C 67,74 H 10,10%

2. Chlorfluorocyclopropane. – a) Herstellung im Zweiphasensystem: Wie schon im wesentlichen beschrieben [2] [23], überschichtete man 30 ml 60proz. Kalilauge mit einer Mischung aus Olefin (0,1 mol) und ungefähr 15 ml Dichlorfluormethan (ungefähr 0,2 mol) und fügte 0,8 g Benzyltrimethylammoniumchlorid zu. Bei kräftigem Vibromischen genügte eine Reaktionsdauer von 0,5 bis 2 Std. Als Reaktor bewährte sich am besten ein länglicher, mit Einbuchtungen versehener Dreihalskolben. Er wurde von aussen mit Eis gekühlt. Ausserdem ragte der Vibromischerschaft durch einen umlaufgekühlten (Methanol, – 30°) *Liebig*-Kühler, um ein Entweichen des Dichlorfluormethans durch die Gummidichtung zu vermeiden. Das Produkt wurde unmittelbar durch fraktionierte Destillation isoliert und seine Reinheit geprüft.

Über die erhaltenen Verbindungen, ihre *syn/anti*-Verhältnisse und ihre Ausbeuten unterrichtet Tab. 1, über die Siedepunkte, gas-chromatographische Bedingungen, Molekulargewichte sowie Resultate der Verbrennungsanalysen s. Tab. 3 (s. S. 2602).

b) *Organometallische Arbeitsweise*: Ausführung der Versuche, wie in [6] beschrieben (vgl. auch [26]).

c) *Entbromierung des Cyclopropans 8e*. Eine kräftig gerührte Lösung von 12,5 g (36 mmol) **8e** in 50 ml absolut trockenem Methanol wurde im Wasserbad auf 40° erhitzt. Insgesamt 7 g (0,1 mol) Zink-Pulver wurde in so kleinen Portionen eingetragen, dass die einsetzende Wärmeentwicklung das Gemisch am ganz schwachen Sieden hielt. Anschliessend liess man noch 3 Std. unter Rückfluss kochen, destillierte das Lösungsmittel sorgsam durch eine *Widmer*-Kolonne ab, zog den Rückstand mit Äther aus (2 × 50 ml), wusch (1 × 25 ml 2N Schwefelsäure, 2 × 25 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 1 × 50 ml Wasser) und trocknete die organische Phase. Man trieb zuerst das Lösungsmittel ab (*Widmer*-Kolonne) und destillierte dann auf kurzem Wege 5,6 g (66%) *1-Chlor-1-fluor-2-methyl-2-(4-methyl-3-penten-1-yl)-cyclopropan*, Sdp. 90–95°/Torr.

d) *syn- und anti-1-Chlor-1-fluor-2,2-dimethyl-cyclopropan*³⁾ (**8b**). Die Trennung der Diastereomere ist schwierig (vgl. [28]), aber mit präp. GC. (6m, 20% Ap-L*, 70°) möglich.

³⁾ Gemisch aus *syn*- und *anti*-Isomer. (Wegen einer Definition von *syn* und *anti* s. [6]).

MS. 4): **8a** (*m/e*): 122 (7,8%, M^+); 107 (60%); 87 (100%). **8b** (*m/e*): 136 (0,6%, M^+); 115 (100%). **8c** (*m/e*): 150 (2,4%, M^+); 121 (100%). **8d** (*m/e*): 150 (0,7%, M^+); 70 (100%). **8e**⁵⁾ (*m/e*): 190 (1,7%, M^+); 69 (100%). **8f** (*m/e*): 156 ($\sim 0,1\%$, M^+); 143 ($\sim 0,7\%$); 141 ($\sim 0,9\%$); 109 (33%); 107 (100%). **8g** (*m/e*): 107 (2,1%, $M^+ - OH$); 57 (100%). **8h** (*m/e*): 121 (3,9%, $M^+ - OH$); 58 (100%). **8i** (*m/e*): 222 (0,07%, M^+); 121 (9%, $M^+ - C_6H_9O_2$); 85 (100%). **8j** (*m/e*): 123 (3,2%, $M^+ [^{37}Cl] - C_6H_9O_2$); 122 (1,5%, $M^+ [^{37}Cl] - C_6H_{10}O_2$); 121 (9,8%, $M^+ [^{35}Cl] - C_6H_9O_2$); 120 (3%, $M^+ [^{35}Cl] - C_6H_{10}O_2$); 85 (100%). **8k** (*m/e*): 238 (0,3%, M^+); 193 (14%); 103 (66%); 47 (100%). **8l** (*m/e*): 208 (0,2%, M^+); 148 (5%, $M^+ - CH_3COOH$); 120 (18%, $M^+ - (CH_3COOH + C_2H_4)$); 43 (100%).

¹H-NMR.: **8a**: 1,27 und 1,23 (2s, 2 Methylgruppen); 0,95 ppm (*m*, 2 Cyclopropan-H). **8b**⁶⁾: 1,3 (*m*, Methylgruppe); 1,1 (*m*, 2 Methylgruppen sowie Ring-H). **8c**: 1,5 (*m*, br., 2 Methylengruppen, diastereotope H); 0,97 (*t*, $J = 7$, 2 Methylgruppen); 0,8 (*m*, br., 2 diastereotope Cyclopropan-H). **8d**: siehe Fussnoten ³⁾ und ⁷⁾. **8e**^{3) 5)}: 5,08 (*t*, $J = 7,5$, 1 olefin. H); 2,1 (*m*, allylständige Methylengruppe); 1,67 und 1,62 (2s, br., 2 allylständige Methylgruppen); 1,5 (*m*, gewöhnliche Methylengruppe); 1,26 und 1,23 (2s, ring-gebundene Methylgruppe in *syn/anti*-Isomeren); 1,0 (*m*, 2 Cyclopropan-H). **8f**³⁾: 3,6 (*m*, chlor-benachbarte Methylengruppe in *syn/anti*-Isomeren, diastereotope H); 1,43 und 1,39 (2s, Methylgruppe in *syn*- und *anti*-Isomeren); 1,9–1,0 (*m*, 2 Ring-H). **8g**³⁾: 3,65 (*m*, sauerstoff-benachbarte Methylengruppe); 3,31 (*s*, Hydroxyl-H); 2,1–0,8 (br. *m*, 3 Ring-H). **8h**³⁾: 3,6 (*m*, Hydroxyl-H und sauerstoff-benachbarte Methylen-H, diese diastereotop); 1,34 und 1,30 (2s, Methylgruppe); 1,3 (*m*, br., Cyclopropan-H). **8i**³⁾: 4,6 (*m*, s-artig, br., Methingruppe); 3,6 (*m*, br., 2 sauerstoff-benachbarte Methylengruppen); 1,6 (*m*, 3 übrige Methylengruppen im Ring); 1,36 und 1,32 (2s, Methylgruppe); 1,2 (*m*, 2 Cyclopropan-H). **8j**³⁾: 4,8 (*m*, vermutlich 2*t*, Methin-H); 3,8 (*m*, sauerstoff-benachbarte Methylengruppen); 1,65 (*m*, schlank, 2 andere Methylengruppen); 1,26 und 1,23 (2s, Methylgruppe in zwei Diastereomeren); 1,0 (*m*, br., 2 Ring-H). **8k**³⁾: 4,39 (*t*, $J = 5$ Hz, Methingruppe); 3,5 (*m*, br., sauerstoff-benachbarte Methylengruppen, diastereotope H!); 1,6 (*m*, schlank, 2 andere Methylengruppen); 1,25 und 1,22 (2s, ring-gebundene Methylgruppe in zwei Diastereomeren); 1,15 (*t*, $J = 7$, 2 Methylgruppen in Äthoxy-Resten); 1,0 (*m*, 2 Ring-H). **8l**³⁾: 4,03 (*t*, $J = 6$, sauerstoff-benachbarte Methylengruppe); 1,97 (*s*, Methylgruppe des Acetoxy-Restes); 1,6 (*m*, 2 andere Methylengruppen); 1,27 und 1,23 (2s, ring-gebundene Methylgruppe in zwei Diastereomeren); 1,0 (*m*, 2 Ring-H).

¹⁹F-NMR. (84,67 MHz; CDCl₃): **8b**³⁾: – 59 (*d*, $J = 20$, *syn*) und – 74 (*s*, *anti*). **8c**: – 63 (*d* × *d*, $J = 17$ und 7). **8d**³⁾: – 62 (*m*, vermutlich Feinausspaltung durch Methylgruppe + *d* × *d*, $J = 17$ und 7) und – 63 (*d* × *d*, $J = 17$ und 7). **8h**³⁾: – 63 (*d* × *d*, $J = 13$ und 7?) und – 65 (*d* × *d*, $J = 18$ und 3?).

3. Ringöffnungsreaktionen. · a) Fluorallyl-acetate: Die Cyclopropane **8a**, **8c**, **8d** und **8l** liessen sich unter den bereits beschriebenen Bedingungen [3] leicht öffnen. Spektroskopische Angaben über die auf übliche Weise [3] isolierten 2-Fluorallyl-acetate **9a**, **9c**, **9d** und **9l** finden sich nachstehend; die übrigen Daten sind in den Tab. 2 und 4 enthalten.

MS. (*m/e*): **9a**: 146 (4,4%, M^+); 86 (100%). **9c**: 174 (1,7%, M^+); 114 (100%); 99 (100%). **9d**: 174 (1,2%, M^+); 114 (100%); 99 (100%). **9l**: 172 (0,9%, $M^+ - CH_3COOH$); 43 (100%).

¹H-NMR.: **9a**: 4,62 (*d*, $J_{HF} = 22$, Methylengruppe); 2,02 (*s*, Methylgruppe des Acetoxy-Restes); 1,75 und 1,69 (2s, zwei andere Methylgruppen). **9c**: 4,60 (*d*, $J_{HF} = 22,5$, sauerstoff-benachbarte und allylständige Methylengruppe); 2,1 (*m*, zwei allylständige Methylengruppen); 2,02 (*s*, Methylgruppe des Acetoxy-Restes); 1,02 (*t*, $J = 7,5$, zwei übrige Methylgruppen). **9d**⁸⁾: 4,62 (*d*, $J_{HF} = 22,5$, sauerstoff-benachbarte und allylständige Methylengruppe); 2,01 (*s*, Methylgruppe des Acetoxy-Restes); 2,0 sowie 1,7 (2*m*, zwei sonstige Methylengruppen sowie allylständige Methylgruppe); 0,90 (*t*, verzerrt, $J = 7$, übrige Methylgruppe). **9l**⁸⁾: 4,64 (*d*, $J_{HF} = 22,5$, sauerstoff-benachbarte und allylständige Methylengruppe); 4,00 (*t*, $J = 6,3$, andere sauerstoff-

4) Als Molekelion M^+ gilt hier stets die Spezies mit dem Isotop ³⁵Cl.

5) Nach Entbromierung.

6) Die Spektren der beiden reinen Diastereomere unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander.

7) Mit einfachen Mitteln nicht analysierbares, wenig aussagekräftiges Spektrum.

8) *Z/E*-Gemisch.

Tabelle 3. Chlorfluorcyclopropane **8**, hergestellt mittels Zweiphasenreaktion aus Olefinen und Dichlorfluormethan

Formel-Nr.	Summenformel	Sdp./Druck	Temp. ^{a)} im GC.	Mol.-Gew.	Verbrennungsanalysen			
					Ber.		Gef.	
					C	H	C	H
8a	C ₅ H ₈ ClF	77–79°/760 Torr	50° ^{b)}	122,6	49,00	6,58	49,14	6,72
8b	C ₆ H ₁₀ ClF	43–45°/75 Torr	50° ^{b)}	136,6	52,76	7,39	52,70	7,61
8c	C ₇ H ₁₂ ClF	43–45°/25 Torr	120° ^{b)}	150,6	55,82	8,03	55,67	8,07
8d	C ₇ H ₁₂ ClF	130–132°/760 Torr	120°	150,6	55,82	8,03	56,03	8,01
8e^{e)}	C ₁₀ H ₁₆ ClF	90–95°/14 Torr	100°	190,7	62,98	8,46	63,30	8,33
8f	C ₅ H ₇ Cl ₂ F	55–56°/35 Torr	120° ^{b)}	157,0	38,24	4,49	38,67	4,53
8g	C ₄ H ₆ ClFO	110–115°/40 Torr	110° ^{b)}	124,5	38,58	4,86	38,69	5,16
8h	C ₅ H ₈ ClFO	61–62°/10 Torr	120° ^{b)}	138,6	43,34	5,82	43,17	5,85
8i	C ₁₀ H ₁₆ ClFO ₂	108–110°/12 Torr	140°	222,7	53,94	7,24	54,01	7,41
8j	C ₉ H ₁₄ ClFO ₂	68–70°/0,5 Torr	160° ^{d)}	208,7	51,81	6,76	51,66	6,82
8k	C ₁₁ H ₂₀ ClFO ₂	91–94°/2 Torr	100 → 200° ^{d)}	238,7	55,34	8,44	55,43	8,44
8l	C ₉ H ₁₄ ClFO ₂	88–90°/1 Torr	100 → 200° ^{d)}	208,7	51,81	6,76	51,88	6,83

a) Sofern nichts anderes erwähnt, stets 2 m lange, mit 20% DEGS* belegte Säule.

b) 2 m 20% Ap-L* statt DEGS*.

c) Produkt, das nach Entbromierung mit Zink isoliert wurde: 1-Chlor-1-fluor-2-methyl-2-(4-methyl-4-penten-1-yl)-cyclopropan (C₁₀H₁₆ClF), s. S. 2600.

d) Diese Substanzen neigen zur Zersetzung während der Gas-Chromatographie; Glassäulen sind unbedingt erforderlich.

Tabelle 4. 2-Fluorallyl-acetate **9**, erhalten durch Ringöffnung von Chlorfluorcyclopropanen

Formel-Nr.	Summenformel	Sdp./Druck	Temp. im GC. ^{a)}	Mol.-Gew.	Verbrennungsanalysen			
					Ber.		Gef.	
					C	H	C	H
9a	C ₇ H ₁₁ FO ₂	72–74°/33 Torr	100°	146,2	57,52	7,59	57,41	7,65
9c	C ₉ H ₁₅ FO ₂	105–107°/55 Torr	100° ^{b)}	174,2	62,05	8,68	62,38	8,76
9d	C ₉ H ₁₅ FO ₂	86–90°/23 Torr	100°	174,2	62,05	8,68	61,72	8,51
9l	C ₁₁ H ₁₇ FO ₄	130–133°/15 Torr	180° ^{c)}	232,3	56,89	7,38	56,68	7,12

a) Sofern nichts anderes angegeben, 2 m lange, mit 15% C-20-M belegte Glassäule.

b) 2 m 15% Ap-L statt C-20-M.

c) Es werden zwei dicht aufeinander folgende Pike angezeigt, die offenbar dem Z- und dem E-Isomer entsprechen.

benachbarte Methylengruppe); 2,04 sowie 1,98 (2s, zwei Methylgruppen der Acetoxy-Reste); 2,1 sowie 1,8 (2m, zwei sonstige Methylengruppen und eine allylständige Methylgruppe).

¹⁹F-NMR. (84,67 MHz; CDCl₃): **9d⁸⁾**: – 92 und – 94 (jeweils t, J = 23, Intensitätsverhältnis ~1:1).

b) *Alkenone*: Die Rohdestillate der Ringöffnungsreaktionen enthielten – bezogen auf das eingesetzte Chlorfluorcyclopropan – etwa 1% (aus **8a**), 32% (aus **8c**), 10% (aus **8d**) und 6% (aus **8l**) Nebenprodukte. In drei Fällen wurden sie durch präp. Gas-Chromatographie (C₇H₁₂O): 3m, 20% DEGS, 120°; C₉H₁₄O₈: 2m, 20% Ap-L, 165° isoliert.

3-Äthyl-2-penten-2-on. MS. (m/e): 112 (39%, M⁺); 41 (100%). – ¹H-NMR.: 6,71 (q, J = 7, 1 olefin. H); 2,3 (q, J = 7,5, Methylengruppe); 2,28 (s, keto-benachbarte Methylgruppe); 2,88 (d, J = 7, allylständige Methylgruppe); 0,94 (t, J = 7,5, sonstige Methylgruppe).

C₇H₁₂O (112,2) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,74 H 10,78%

3-Methyl-3-hexen-2-on. MS. (m/e): 112 (47%, M⁺); 41 (100%). – ¹H-NMR.: 6,53 (t mit Feinstruktur, J = 7, 1 olefin. H); 2,3 (m, Methylengruppe); 2,23 (s, keto-benachbarte Methylgruppe); 1,72 (s, verbreitert, allylständige Methylgruppe); 1,10 (t, J = 7,5; sonstige Methylgruppe).

C₇H₁₂O (112,2) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 75,16 H 10,92%

3-Methyl-6-acetoxy-3-hexen-2-on. MS. (*m/e*): 170 (0,07%, M^+); 110 (43%, $M^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$); 43 (100%). – $^1\text{H-NMR.}$: 6,53 (*t*, $J = 7$, 1 olefin. H); 4,16 (*t*, $J = 6,5$, sauerstoff-benachbarte Methylengruppe); 2,56 (*q*, $J = 7$, allylständige Methylengruppe); 2,24 (*s*, keto-benachbarte Methylgruppe); 2,00 (*s*, Methylgruppe des Acetoxy-Restes); 1,76 (*s*, verbreitert, allylständige Methylgruppe).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170,2) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 62,67 H 8,08%

c) (*2-Fluor-3-äthyl-2-penten-1-yl*)-toluol (**17**). Eine Mischung aus 1,3 g (8,6 mmol) **8c**, 2 g Silbertetrafluoroborat und 50 ml Toluol wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Waschen (1 × 25 ml ges. NaHCO_3 -Lösung, 2 × 50 ml Wasser) und dem Trocknen wurde destilliert. Bei 102–106°/5 Torr gingen 0,42 g einer farblosen Flüssigkeit über, die laut Gas-Chromatographie (2m, 15% C-20-M*, 180°) rein war; Ausb. 24%. – MS. (*m/e*): 206 (95%, M^+); 105 (100%). – $^1\text{H-NMR.}$: 7,0 (*m*, *d*-artig, 4 arom. H); 3,48 (*d*, $J_{\text{HF}} = 23$, aryl-benachbarte Methylengruppe); 2,30 (*s*, aryl-gebundene Methylgruppe); 2,1 (*m*, zwei weitere Methylengruppen); 1,02 ppm (*t*, $J = 7,5$, übrige Methylgruppe).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}$ (206,3) Ber. C 81,51 H 9,28% Gef. C 81,50 H 9,28%

4. Fluorallyl-alkohole. – Zur Verseifung der Fluorallyl-acetate **9d** und **9l** bediente man sich der bereits mit **9a** erprobten Methode [3].

2-Fluor-3-methyl-3-hexen-1-ol (**10d**; 60% Ausb.): MS. (*m/e*): 132 (27%, M^+); 55 (100%). – $^1\text{H-NMR.}$: 4,13 (*d*, $J_{\text{HF}} = 23$, fluor-benachbarte Methylgruppe); 3,41 (*s*, 1 Hydroxyl-H); 2,0 sowie 1,5 (2m, 2 übrige Methylengruppen); 2,11 (*s*, allylständige Methylgruppe des (*E*)-Isomers?); 1,66 (*d*?, $J_{\text{HF}}(?) = 3$, allylständige Methylgruppe des (*Z*)-Isomers?); 0,93 (*t*, verzerrt, $J = 7$, übrige Methylgruppe).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{FO}$ (132,2) Ber. C 63,61 H 9,91% Gef. C 63,74 H 9,89%

6-Acetoxy-2-fluor-3-methyl-3-hexen-1-ol (**10l**; 97% Roh-, 53% Reinausb.): Nachgereinigt durch präp. GC. (1,5m, 15% C-20-M, 180°).

MS. (*m/e*): 172 (0,9%, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$); 130 (7%, $M^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$); 112 (100%); 97 (51%). – $^1\text{H-NMR.}$: 4,19 (*d*, $J_{\text{HF}} = 23$, fluor-benachbarte Methylengruppe); 4,06 (*t*, $J = 6,3$, acetat-benachbarte Methylengruppe); 3,17 (*s*, Hydroxyl-H); 2,04 (*s*, Methylgruppe des Acetoxy-Restes); 1,71 sowie 1,66 (*m*, 2s oder *d*, allylständige Methylgruppe); 2,3–1,7 (*m*, 2 übrige Methylengruppen).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{FO}_3$ (190,2) Ber. C 56,83 H 7,95% Gef. C 56,59 H 8,06%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schlosser & Le Van Chau, *Helv.* 58, 2575 (1975).
- [2] Le Van Chau & M. Schlosser, *Synthesis* 1973, 112.
- [3] Le Van Chau & M. Schlosser, *Synthesis* 1974, 115.
- [4] D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier & B. R. O'Connor, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 863 (1965).
- [5] M. Schlosser & G. Heinz, *Chem. Ber.* 102, 1944 (1969), insbes. S. 1950.
- [6] M. Schlosser, G. Heinz & Le Van Chau, *Chem. Ber.* 104, 1921 (1971). Dort – in den Fussnoten 17, 18 und 19 – eine Übersicht über vorausgehende einschlägige Arbeiten.
- [7] Übersicht: D. Wendisch, in: Houben/Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Hsg.: E. Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971, Band 4/3, S. 575–664.
- [8] M. Schlosser, in: *Aktuelle Probleme auf dem Gebiet der Cancerologie* (Hsg.: H. Lettre und G. Wagner), Springer Verlag, Heidelberg, 1968, Band II, S. 148–154.
- [9] Carbon-Fluorine Compounds (CIBA Foundation Symposium, London, September 1971; Hsg.: K. Elliott und J. Birch), Elsevier, Amsterdam 1972.
- [10] H. Machleidt & R. Wessendorf, *Liebigs Ann. Chem.* 674, 1 (1964).
- [11] Vgl. auch H. Machleidt & R. Wessendorf, *Liebigs Ann. Chem.* 679, 20 (1964).
- [12] M. Schlosser & K. F. Christmann, *Synthesis* 1969, 38.
- [13] M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry* 5, 1 (1970).
- [14] P. S. Skell & S. R. Sandler, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2024 (1958).
- [15] Übersicht: C. W. Jefford, *Chimia* 24, 357 (1970).
- [16] J. W. Hausser & N. J. Pinkowski, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6981 (1967).
- [17] F. Nerdel, J. Budrus, W. Brodowski, P. Hentschel, D. Klamann & P. Weyerstahl, *Liebigs Ann. Chem.* 710, 36 (1967).

- [18] S. J. Cristol, R. M. Sequeira & C. H. DePuy, J. Amer. chem. Soc. 87, 4007 (1965).
 [19] S. R. Sandler, J. org. Chemistry 32, 3876 (1967).
 [20] P. Weyerstahl, R. Mathias & G. Blume, Tetrahedron Letters 1973, 611.
 [21] M. Schlosser & G. Heinz, Angew. Chem. 79, 617 (1967); Angew. Chem. internat. Ed. 6, 629 (1967).
 [22] M. Makosza, Tetrahedron Letters 1969, 673, 677.
 [23] M. Schlosser, B. Spahić, C. Tarchini & Le Van Chau, Angew. Chem. 87, 346 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 365 (1975).
 [24] D. Seyferth, Accounts Chem. Res. 5, 65 (1972).
 [25] D. Seyferth & G. J. Murphy, J. organometal. Chemistry 49, 117 (1973).
 [26] H. Eggerer & F. Lynen, Liebigs Ann. Chem. 630, 58 (1960).
 [27] S. M. McElwain & M. J. Curry, J. Amer. chem. Soc. 70, 3781 (1948).
 [28] R. A. Moss & R. Gerstl, Tetrahedron 23, 2549 (1967), insbesondere S. 2552.

284. Proof of the Existence of a Linear, Centrosymmetric Polyiodide Ion I_4^{2-} : The Crystal Structure of $Cu(NH_3)_4 I_4$

by Erich Dubler and Lothar Linowsky

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(23. X. 75)

Summary. Tetrammine-copper(II)-tetraiodide $Cu(NH_3)_4 I_4$ crystallizes in the monoclinic space group C 2/m. The crystal structure has been determined from X-ray diffractometer data and refined to $R_w = 2.2\%$. Four coplanar nitrogen atoms and two axial iodine atoms form an octahedral coordination around Cu(II) with a pronounced 4 + 2 tetragonal distortion. A connection of the Cu(II) atoms by linear, centrosymmetric I_4^{2-} polyiodide ions results in infinite chains of $[Cu(NH_3)_4^{2+} I_4^{2-}]$ -units. The central I-I-bond distance in I_4^{2-} is 2.802(1) Å; a considerable amount of I-I bonding is indicated by the distance of 3.342(1) Å found for the terminal bonds. These intramolecular bond distances correspond to calculated I-I-bond orders of 0.80 and 0.43.

Introduction. – Although Cu(II) ions are normally reduced by I^- ions in solution, several cupric iodide complexes can be isolated as solids. Concerning the crystal structures of nonchelated copper(II)iodide complexes, few data are available at present. In $Cu_2(OH)_3 I$ [1] and in $Cu^{II}(NH_3)_4(CuI_2)_2$ [2], the I^- ions occupy the axial positions of a 4 + 2 elongated distorted octahedral coordination around Cu. The formation of a 4 + 2 distorted octahedral coordination polyhedra in Cu(II) complexes may be described as a consequence of the *Jahn-Teller* theorem [3] and has also been observed in compounds containing isolated $[CuL_6]^{n\pm}$ units with six identical ligands L as e.g. in $Ba_2Cu(OH)_6$ [4].

Recently, single crystals of tetrammine-copper(II)-tetraiodide, $Cu(NH_3)_4 I_4$, a complex first described by *Jørgensen* [5], have been prepared and investigated by *Weissenberg*, precession and powder X-ray methods [6]. Accurate cell dimensions were determined by a least-squares fit of the orientation angles of 12 reflections measured on a four-circle diffractometer: $a = 14.172(4)$ Å, $b = 8.926(2)$ Å, $c = 6.558(2)$ Å, $\beta = 128.65(2)^\circ$, space group C 2/m, 2 formula units per cell. In order to elucidate the coordination behaviour in a copper(II)iodide compound and to determine the configuration of the polyiodide group ($I_2 + 2I^-$, $I_3^- + I^-$ or I_4^{2-} ?), we have solved the crystal structure of $Cu(NH_3)_4 I_4$.