

## DARSTELLUNG VON 2-FLUOR-ACROLEIN

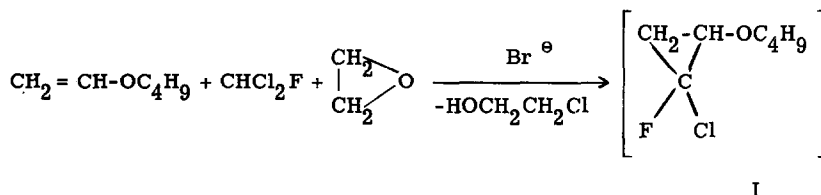
J. Buddrus, F. Nerdel und P. Hentschel  
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie  
Technische Universität Berlin

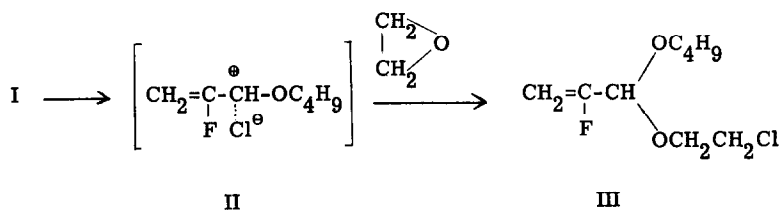
D. Klamann  
ESSO-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg

(Received 25 August 1966)

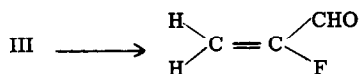
Zerfallsreaktionen von Halogen-cyclopropanen in Propenverbindungen sind bisher nur vereinzelt beobachtet worden, vornehmlich an den besonders gespannten Bicyclo-[3.1.0]-hexanen (1). Dagegen erleiden Alkoxygruppen tragende Halogen-cyclopropane generell eine Ringöffnung, wenn man sie 7-48 Stdn. auf 80° erhitzt (2).

In Erweiterung der Methode zur Erzeugung von Dihalocarbenen aus Haloformen mit Hilfe von Äthylenoxid in Gegenwart von Anionen (3) haben wir *n*-Butyl-vinyl-äther mit Dichlorfluormethan umgesetzt und dabei 2-Fluor-acrolein-*n*-butyl-(2-chloräthyl)-acetal (III) erhalten.





Die Öffnung des Dihalogencyclopropanringes tritt bei der Reaktionstemperatur von 150° C offenbar sehr rasch ein. Das Zwischenprodukt II reagiert mit einem weiteren Mol Äthylenoxid zum Acetal III. III lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure zum bisher unbekanntem 2-Fluor-acrolein versetzen.



2-Fluor-acrolein ist eine zu Tränen reizende Flüssigkeit, die bei 71° siedet. Es erstarrt im Verlauf von zwei Stdn. zu einer gallertartigen Masse, welche in 12 Stdn. zu einem festen Körper erhärtet. Mit einer Spur Hydrochinon versetzt, lässt es sich mehrere Wochen unverändert aufbewahren.

Abb. 1 zeigt das NMR-Spektrum. Die Zuordnung der im olefinischen Bereich liegenden peaks ist aufgrund der H-F-Kopplung möglich: Das Doppeldublett bei  $\tau = 4,56$  mit  $J_{\text{HF}} = 27(\text{HZ})$  und  $J_{\text{HH}} = 3,8$  ist dem zum Fluor transständigen Wasserstoff zuzuordnen (4), das dd bei  $\tau = 4,11$  ( $J_{\text{HF}} = 3,5$ ,

$J_{\text{HH}}=3, 8)$  dem zum Fluor cis-ständigen. Das würde bedeuten, daß der zur Carbonyl-Gruppe cis-ständige Wasserstoff entgegen den bisherigen

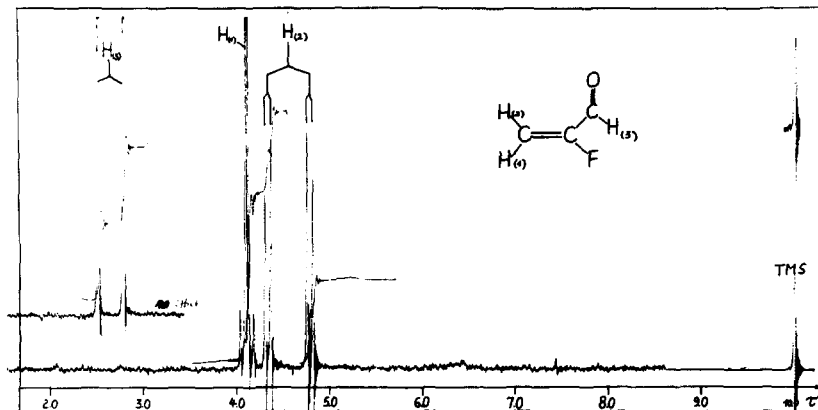
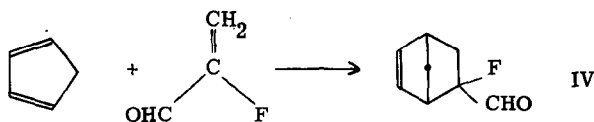


Abb. 1

Beobachtungen bei höherer Feldstärke absorbiert als der trans-ständige. Der direkte Einfluß des Fluors dürfte gering sein; im Acetal III besitzen die olefinischen Protonen fast gleiche  $\tau$ -Werte.

Mit Cyclopentadien bildet sich das 1:1-Addukt IV, dessen Gaschromatogramm (2 peaks, 2:1) auf ein endo/exo-Gemisch hindeutet.



2-Fluor-acrolein-n-butyl-(2-chlor-äthyl)-acetal (III)

60 g (0,6 Mol) n-Butyl-vinyl-äther, 62 g (0,6 Mol)  $\text{CHCl}_2\text{F}$ , 120 ml (2,4 Mol) Äthylenoxid und 4 g Tetraäthylammoniumbromid werden 5 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt. Die Destillation liefert 24 g Äthylenchlorhydrin, Sdp.  $_{13} 35^\circ$ , und 67 g (53%) III, Sdp.  $_{13} 97^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4292.

NMR (60 MHz; in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als innerem Standard): ddd 5,22 (J=48,5; 2,5; 1) (1 olef. H); dd 5,25 (J=17,5; 2,5) (1 olef. H); pseudo-d 5,07 (J=3,5) ( $1-\text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ); m 6,4 (6); m 8,5 bis 9,1 (7).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClFO}_2$ (210,7)	Ber.	C 51.40	H 7.63	F 9.01	Cl 16.80
	Gef.	C 50.96	H 7.72	F 8.89	Cl 16.71

2-Fluor-acrolein

21 g Acetal III werden langsam in 10 ml 5-proz. Schwefelsäure getropft, die gerührt und durch ein Ölbad von  $120^\circ$  geheizt wird. Dabei geht zwischen  $75-85^\circ$  ein Gemisch über, das von der wässrigen Phase befreit und dann mehrmals abwechselnd mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert wird: 3 g (41%) 2-Fluor-acrolein, Kp  $71^\circ$ . IR: 1650, 1680,  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ; UV:

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{Dioxan}}$  220 m $\mu$ . Weitere NMR-Daten: d 0,65 (J=16) (1 Aldehyd-H).

Beim Versuch der Elementaranalyse explodierte die Substanz.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: orange Nadeln, F.  $200^\circ$  unter Zers. (Essigester).

$C_9H_7FN_4O_4$ (254,2)	Ber.	C 42.55	H 2.76	F 7.47	N 22.00
	Gef.	C 42.46	H 3.03	F 7.03	N 22.22

2-Fluor-bicyclo-[2.2.1]-hepten-5-carboxaldehyd-2 (IV)

6 g frisch destilliertes Cyclopentadien werden unter Rühren in eine Lösung von 8 g 2-Fluor-acrolein (stabilisiert mit etwas Hydrochinon) in 10 ml Äther getropft. Nach 24 Stdn. wird destilliert, wobei 10 g (80%) IV, Sdp.<sub>13</sub> 49-50°, übergehen. Das Gaschromatogramm zeigt neben einer geringen Verunreinigung zwei Substanzen im Verhältnis 2:1, offenbar endo/exo-Isomere.

$C_8H_9FO$ (140.2)	Ber.	C 68.55	H 6.47	F 13.55
	Gef.	C 68.49	H 6.42	F 14.88

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: orangeglänzende Blättchen, Schmp. 155° (Äthanol).

$C_{14}H_{13}FN_4O_4$ (320.3)	Ber.	C 52.50	H 4.09	N 17.50	F 5.93
	Gef.	C 52.87	H 4.10	N 16.99	F 6.25

Literatur:

- (1) W.R. Moore, W.R. Moser u. J.E. LaPrade, J.org. Chemistry 28, 2200 (1963)
- (2) L. Skattebøl, J.org. Chemistry 31, 1554 (1966)
- (3) F. Nerdel u. J. Buddrus, Tetrahedron Letters (London) 1965, 3585
- (4) H. Suhr, Anwendungen der Kernmagn. Resonanz in der Org. Chemie, Springer-Verlag 1965, S. 292; dort weitere Literaturhinweise.