

ZUR DARSTELLUNG VON 1-FLUOR-1-BROM- UND  
1-FLUOR-1-CHLOR-CYCLOPROPANEN

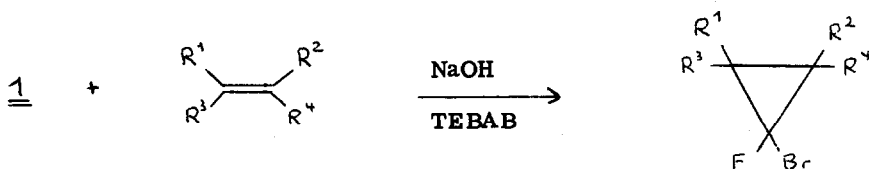
Peter Weyerstahl, Götz Blume und Christian Müller

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 9 August 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

Die von Makosza und Wawrzyniewicz (1) mit Erfolg in die Carbenchemie eingeführte Methode zur Darstellung von Dichlorcyclopropanen aus Olefinen, Chloroform, konz. Natronlauge und Triäthylbenzylammoniumbromid (TEBAB) haben wir auf die Herstellung von Fluorbrom- bzw. Fluorchlorcyclopropanen aus Fluordibrommethan (1) bzw. Fluordichlormethan (2) (Frigen 21) übertragen können.

Bei der Umsetzung von 1 mit Isobuten (3), 2,3-Dimethylbuten-(2) (4) bzw. Styrol (5) und überschüssiger 50-proz. Natronlauge in Gegenwart von katalytischen Mengen TEBAB bei 0 - 40° unter heftigem Rühren bildeten sich in 40 - 50 % Ausbeute die entsprechenden 1-Fluor-1-brom-cyclopropane 6 - 8. Bei der Reaktion des leichtflüchtigen 3 wurde der Rückflusskühler auf -40° gehalten.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<u>3</u> , <u>6</u>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
<u>4</u> , <u>7</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<u>5</u> , <u>8</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H

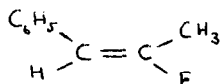
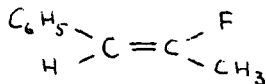
Die Struktur von 6 - 8 folgt einwandfrei aus den Spektren.

6: Sdp.  $99^{\circ}$ ; NMR (2): ABX-System 8.5 - 9.1 (2), d 8.71 ( $J = 2$  Hz; 6); MS:  $m/e$  166/168 ( $M^+$ ), 151/153 ( $M - CH_3$ ), 111/113 ( $HCFBr$ ), 87 ( $M - Br$ , basepeak).

7: Sdp.  $12$   $50^{\circ}$ ; NMR: d 8.85 ( $J = 2$  Hz).

8 (3): (syn-anti-Gemisch, 1 : 1): Sdp.  $13$   $96 - 97^{\circ}$ ; NMR: s 2.78 (5), m 7.0 - 7.6 (1), m 7.7 - 8.6 (2); MS:  $m/e$  214/216 ( $M^+$ ), 135 ( $M - Br$ , basepeak), 115 (135 - HF), 104 ( $M - CFBr$ ).

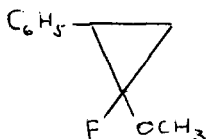
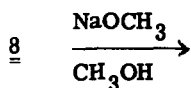
Beim Versuch zur präparativ gaschromatographischen Isomeren-Trennung von 8 (Autoprep,  $230^{\circ}$ , FFAP-Säule,  $H_2$ ) wird HBr abgespalten und die jetzt leicht trennbaren Fluor-methylstyrole 9a und 9b können isoliert werden.

9a9b

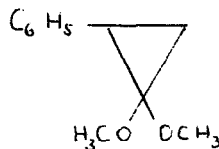
9a: NMR: s 2.80 (5), dq 3.86 ( $J_{HF} = 21$  Hz,  $J_2 = 1$  Hz; 1), dd 7.92 ( $J_{HF} = 18$  Hz,  $J_2 = 1$  Hz; 3).

9b: NMR: 2.5 - 3.0 (5), dq 4.65 ( $J_{HF} = 38$  Hz,  $J_2 = 1$  Hz; 1), dd 7.98 ( $J_{HF} = 16$  Hz,  $J_2 = 1$  Hz; 3).

Bei der Behandlung mit Natriummethylat in Methanol werden bei 8 successive die Halogenatome ausgetauscht, und es entsteht ein Gemisch des  $\alpha$ -Fluor-äthers 10 (syn-anti-Gemisch, 1 : 1) und des Cyclopropanon-ketals 11.

10

+

11

10: NMR: s 2.77 (5), d 6.42 (J = 1 Hz; 1.5), d 6.64 (J = 1 Hz; 1.5), m 7.1 - 7.7 (1),  
m 8.1 - 8.7 (2).

11: NMR: s 2.78 (5), s 6.58 (3), s 6.83 (3), m 7.4 - 7.8 (1), m 8.4 - 8.8 (2).

Weitere Reaktionen von Fluorbromcyclopropanen werden zur Zeit von uns untersucht.

Die Herstellung von Fluorchlorcyclopropanen konnten wir gegenüber früheren Methoden (4, 5) erheblich vereinfachen. Umsetzung von Olefinen (z. B. 4, 5, Cyclohexen) mit 2 und Natronlauge/TEBAB bei 0 - 20° (Rückflusskühler -40°) lieferten die entsprechenden 1-Fluor-1-chlor-cyclopropane in Ausbeuten von 45 - 60 %, wobei oft 2 - 3tägiges Rühren vorteilhaft war. Die physikalischen Daten stimmten mit Literaturwerten (4, 5) überein.

Auch für die Darstellung fluorierter Spiroonatriene aus methylierten Aromaten (6) und Fluorbrom- bzw. Fluorchlor-carben ist dieses Verfahren allen anderen überlegen. Die relativ guten Ausbeuten sind hier besonders wesentlich.

Die Makosza-Methode hat ihre Grenze bei der Umsetzung von Difluorchlormethan (Frigen 22). Bedingt durch den tiefen Siedepunkt des Frigens stellt sich bei Normaldruck eine Reaktions-temperatur von -40° ein, was auch nach mehrtägigem Rühren nur zu Ausbeuten von < 1 % an 1,1-Difluorcyclopropanen führt. Versuche unter Druck sind im Gange.

## L I T E R A T U R

- (1) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters (London), 1969, 4659.
- (2) Die NMR-Spektren wurden mit einem HA 100 und einem A 60-Varian-Gerät in  $\text{CCl}_4$  gegen TMS aufgenommen.
- (3) H. Yamanaka, T. Yagi, K. Teramura und T. Ando, Chem. Commun. 1971, 380.
- (4) P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. 100, 1858 (1967).
- (5) M. Schlosser, G. Heinz und L. van Chau, Chem. Ber. 104, 1921 (1971);  
dasselbst weitere Literatur.
- (6) G. Blume und P. Weyerstahl, Tetrahedron Letters (London), 1970, 3669.