

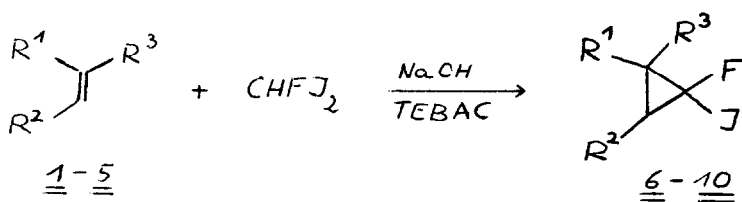
DARSTELLUNG VON 1-FLUOR-1-JOD-CYCLOPROPANEN

Peter Weyerstahl, Rudolf Mathias und Götz Blume

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 1 December 1972; received in UK for publication 17 January 1973)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bildung von ungewöhnlichen Dihalogencarbenen nach der Makosza-Methode (1) versuchten wir, Fluorjodcarben zu gewinnen und durch Umsatz mit Olefinen zu den unbekanntenen 1-Fluor-1-jod-cyclopropanen zu kommen. Die selektive Reaktion eines der beiden Halogenatome sollte bei diesen Verbindungen optimal möglich sein. Das als Ausgangsprodukt für CFJ notwendige CHFJ₂ wurde analog Lit. (2) durch Umsetzung von CHJ₃ mit AgF erhalten (Ausbeute 35% CHFJ₂ (Sdp. 40 62°; NMR (3): d 2.75 (J = 48 Hz) neben 15% CHF₂J; NMR: t 2.38 (J = 56 Hz)). Wesentlich besser und billiger ist die Umsetzung von CHFBr₂ (4) mit NaJ in Aceton. (7 Tage unter Rühren im Druckgefäß bei 100-110°). Dabei wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch durch direkte Messung der Reaktionslösung im Bereich 1 - 3 τ verfolgt. (NMR-Signale im oben beschriebenen Ansatz: CHFBr₂: d 1.58 (J = 49 Hz); CHFBrJ: d 2.07 (J = 48 Hz); CHFJ₂: d 2.43 (J = 48 Hz)). Nach Ausfrieren der Salze bei -30° wurden über eine Drehbandkolonne CHFBr₂ (etwa 30%), CHFBrJ (etwa 7%) und CHFJ₂ (55%) getrennt. Die Umsetzung von CHFJ₂ mit den Olefinen 1 - 5 mit konz. Natronlauge/Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBAC) führte zu den 1-Fluor-1-jod-cyclopropanen 6 - 10 (syn-anti-Gemische). Diese Reaktion ist bemerkenswert, da nach Makosza (5) Carbanionen-Reaktionen in dem beschriebenen Basensystem durch Zugabe von Jodid-Ionen vollständig inhibiert werden.



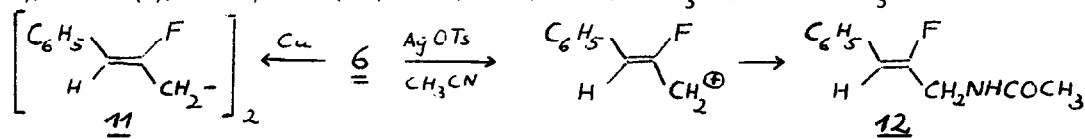
	<u>1, 6</u>	<u>2, 7</u>	<u>3, 8</u>	<u>4, 9</u>	<u>5, 10</u>
R ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₄	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
R ²	H	H		H	H
R ³	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H

Eine optimierte Reaktion von 0.1 Mol CHF_2 , 0.3 Mol 1, 30 ml CH_2Cl_2 und 0.4 g TEBAC mit 25 ml 50-proz. NaOH 4 Std. unter Rühren bei 20° und Reinigung nach üblicher Aufarbeitung durch Destillation und schnelle Säulenchromatographie (Kieselgel, Petroläther) ergab 60% 6: Sdp. 0.5 45° ; NMR: s (breit) 2.9 (5), ABCX-System 7.2-8.7 (3); MS: m/e 262 (M^+), 135 (M-J, basepeak).

Die Olefine 2 - 5 wurden ohne zu optimieren analog umgesetzt, wobei wegen des niedrigen Siedepunktes 9 und 10 nur präparativ gaschromatographisch abgetrennt werden konnten.

7: Sdp. 0.1 60° (17%); NMR: s 2.8 (5), m 8.2-9.0 (5); MS: m/e 261 (M- CH_3), 149 (M-J, basepeak), 134 (M- CH_3 -J). 8: Sdp. 5 50° (20%); NMR: m 7.5-9.2; MS: m/e 240 (M^+), 198 (M- C_3H_6), 185 (M- C_4H_7), 113 (M-J, basepeak). 9: Sdp. 16 $47-55^\circ$; NMR: m 7.5-9.4; MS: m/e 228 (M^+), 213 (M- CH_3), 199 (M- C_2H_5), 101 (M-J, basepeak). 10: Sdp. 20 $54-60$; NMR: m 8.6-9.0 (3), d 8.95 (J = 0.8 Hz; 9); MS: m/e 242 (M^+), 227 (M- CH_3), 185 (M- C_4H_9), 115 (M-J, basepeak).

Die 1-Fluor-1-jod-cyclopropane zeigen bei Angriff eines Nucleophils selektive Reaktion des Jodid-Ions, wie dies analog schon bei 1-Fluor-1-brom-cyclopropanen beobachtet werden könnte (6). Darüber hinaus ergeben die Jod-Verbindungen Umsetzungen mit solchen Partnern bei denen die entsprechenden Brom-Verbindungen unverändert blieben. So lieferte die Reaktion von 6 mit Cu-Pulver unter Ausschluss von O_2 das Dimerisierungsprodukt 11, das sich durch Umlagerung des primär gebildeten Cyclopropyl-Radikals in das Allyl-Radikal gebildet hat. 11: Schmp. 98° (gelbliche Kristalle aus Äther); IR: 1690, 1685/cm; NMR: m 2.5-3.05 (10), d 4.60 (J = 38 Hz), AA'BB'X-System 7.0-7.85 (4); MS: m/e 270 (M^+), 135 (M/2, basepeak). Bei der Reaktion von 6 mit Silberosylat in CH_3CN addierte sich das Fluorallyl-Kation an das Lösungsmittel zu 12: Schmp. 98° (Äther); IR: 3285, 1685, 1638/cm; NMR: m 2.5-3.0 (5), s (breit) 3.55 (1), d 4.41 (J = 38 Hz; 1), dd 6.00 (J₁ = 15 Hz, J₂ = 6 Hz; 2), s 8.03 (3); MS: m/e 193 (M^+), 173 (M-HF), 150 (M- CH_3CO), 130 (M- CH_3CO -HF, basepeak).



L i t e r a t u r

- (1) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters (London) 1969, 4659.
- (2) J. Hine, R. Butterworth und P. B. Langford, J. Amer. chem. Soc. 80, 819 (1958).
- (3) Varian HA-100 bzw. A-60 D in CCl_4 gegen TMS (τ -Werte).
- (4) Nach M. Schlosser und G. Heinz, Chem. Ber. 104, 1934 (1971).
- (5) M. Makosza und B. Serafinowa, Roczniki Chem. 39, 1223 (1965).
- (6) P. Weyerstahl, G. Blume und C. Müller, Tetrahedron Letters (London) 1971, 3869.