

128. «3-Fluorisopren» (2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien) und einige hetero-substituierte Abkömmlinge¹⁾

von Manfred Schlosser und Bojana Spahic

Institut de chimie organique de l'Université, rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

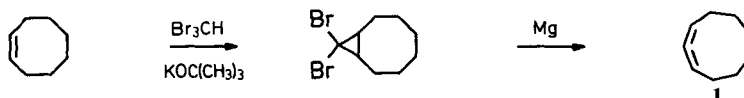
(21.IV.80)

'3-Fluorisoprene' (2-Fluoro-3-methyl-1,3-butadiene) and Some Hetero-substituted Derivatives Thereof

Summary

The readily accessible 1-chloro-1-fluoro-2-iodomethyl-2-methylcyclopropane undergoes zinc-promoted ring-cleavage yielding 2-fluoro-3-methyl-1,3-butadiene ('3-fluorisoprene') in almost quantitative yield. Alternatively the iodine atom may be replaced by electron-attracting groups such as cyano, benzenesulfonyl or triphenylphosphonio. Ring-opening of the resulting derivatives can then be brought about by various bases and leads to substituted fluorodienes. – The chemical reactivity of '3-fluorisoprene' has been studied in some detail. For example, it was found to add bromine at temperatures below 0° under kinetic control and to afford mainly the 1,4-adduct having the (Z)-configuration besides smaller quantities of the 1,2- and 3,4-adduct. At room temperature this mixture slowly undergoes a transformation yielding, as the sole products, both stereoisomeric 1,4-adducts in a 1:1 ratio.

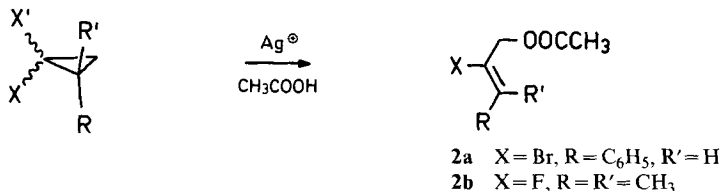
Einleitung. – Die Anlagerung eines Halogencarbena an eine olefinische Doppelbindung führt zu einem Halogencyclopropan, dessen Ring sich an der dem Halogenatom gegenüberliegenden Bindung leicht sprengen lässt. Mit dieser Reaktionsfolge gelingt es, eine Kohlenstoff-Kette durch Einschubung eines zusätzlichen Kohlenstoffatoms gezielt zu verlängern. Die Ringöffnung lässt sich im allgemeinen auf dreierlei Weise bewerkstelligen. Das älteste Verfahren besteht in der reduktiven Ablösung zweier geminaler Halogenatome [2] [3]. Es bietet einen zuverlässigen und vielfach beschrittenen Zugang zu geradkettigen und cyclischen Allenen, wie dem Cyclonona-1,2-dien (**1**) [4].



Präparativ noch wertvoller ist die solvolytische Ringöffnung von Halogencyclopropanen. Sie führt zu anderweitig oft schwer erhältlichen 2-Halogenallyl-

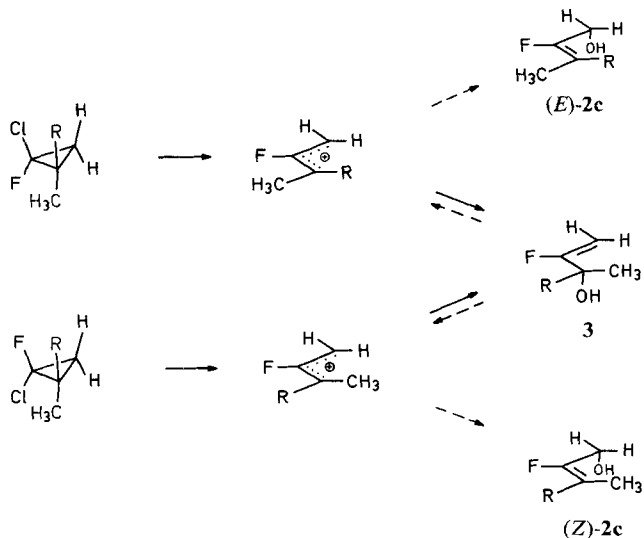
¹⁾ Teil IX der Reihe «Fluororganische Verbindungen»; vorausgehende Mitt. s. [1].

alkoholen oder deren Abkömmlingen. So etwa entsteht Essigsäure-[2-bromcinnamyl]ester (**2a**), wenn Silberacetat in Essigsäure auf 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan einwirkt [5], und Essigsäure-[2-fluor-3-methyl-2-butenyl]ester (**2b**, «Fluorprenyl-acetat»), wenn man 1-Chlor-1-fluor-2,2-dimethylcyclopropan mit Silberacetat in Gegenwart von wenig Silberperchlorat behandelt [6] [7]. Die erforder-

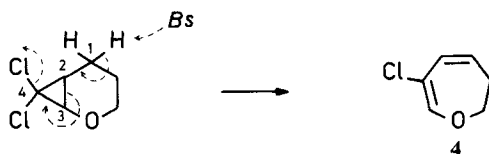


lichen hohen Solvolyssetemperaturen, die langen Reaktionsdauern sowie der Zwang zur Silberion-Katalyse (auf die nur in Sonderfällen verzichtet werden kann [1] [8] [9]) mögen lediglich als Schönheitsfehler eingestuft werden. Schwerwiegender ist ein anderer Makel der Methode, nämlich ihr «Entgleisen» in stereochemischer Hinsicht.

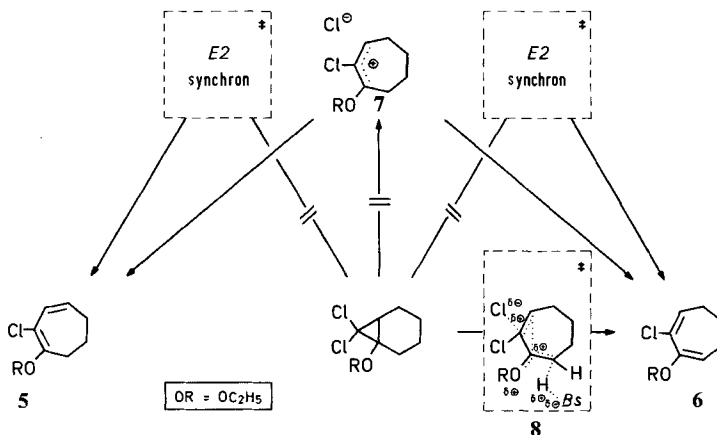
Wird zum Beispiel nur eine einzige von zwei möglichen diastereomeren Formen eines Halogen-cyclopropan der Ringöffnung unterworfen, so wäre – gestützt auf stereoelektronische Überlegungen [10] sowie Befunde mit *p*-Toluolsulfonsäure-[cyclopropyl]estern [11] – ein ebenfalls stereochemisch einheitliches Solvolyseprodukt zu erwarten. Wie am Beispiel des 1-Chlor-1-fluor-2-methyl-2-propylcyclopropan genauer überprüft [12], wird eine solche Stereoselektivität nicht beobachtet: Es entsteht ein Gemisch aus beiden stereoisomeren Allyl-Derivaten (*Z*)- und (*E*)-**2c**, und dessen Zusammensetzung ändert sich nur wenig, wenn die Konfiguration der Ausgangsverbindung wechselt. Warum dies so ist, lehrte eine Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Ringöffnungsreaktion [13]. Das Nucleophil, meist Wasser oder Essigsäure, greift das abzufangende Allyl-Kation seltsamerweise bevorzugt am substituierten Allyl-Ende an und liefert so als vorherrschendes Primärprodukt ein sekundäres (**3**, R=H) oder ein tertiäres (**3**, R=Alkyl) Allyl-Derivat. Erst in einer nachgeschalteten, säurekatalysierten (vielleicht auch silberion-katalysierten) Isomerisierung wandelt sich dieses in das thermodynamisch stabilere primäre Derivat **2c** um. Inzwischen ist natürlich die stereochemische Erinnerung verlorengegangen.



Schliesslich bleibt noch die Möglichkeit, das Halogenocyclopropan durch thermisch oder basisch bewirkte 1,4-Abspaltung von Halogenwasserstoff zu öffnen [8] [13]. Dabei ergeben sich unter anderem fluorierte oder chlorierte Aromaten und Heteroaromaten [13] sowie Fluor-[14], Chlor-[13] [15] und Brom-1,3-diene [16]. Wenn nur eine einzige Sorte von H-Atomen in Nachbarstellung zum dreigliedrigen Ring verfügbar ist, kann auch nur ein einziges Eliminierungsprodukt entstehen. So liefert beispielsweise das 7,7-Dichlor-2-oxabicyclo[4.1.0]heptan, wenn in Chinolin erwärmt, leicht das 6-Chlor-2,3-dihydrooxepin (**4**) [8].

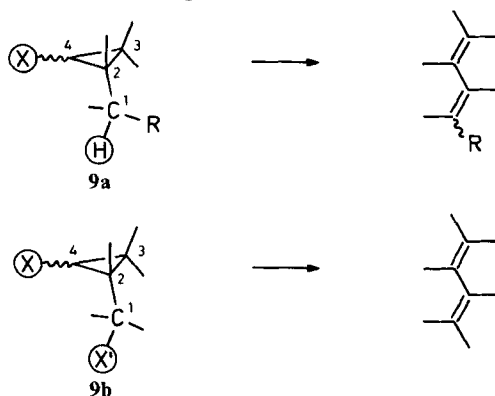


Bemerkenswerterweise verläuft die fragmentierende Ringöffnung häufig auch dann noch ein-sinnig, wenn verschiedene abstrahierbare H-Atome zur Auswahl stehen. Beispielsweise könnte das 1-Äthoxy-7,7-dichlor-8,9,10-trinorcaran durch 1,4-Dehydrochlorierung grundsätzlich sowohl in das 1-Äthoxy-2-chlor-1,3-cycloheptadien (**5**) wie auch in das isomere 2-Äthoxy-3-chlor-1,3-cycloheptadien (**6**) übergehen. In Wirklichkeit lässt sich nur **6** nachweisen [17]. Wenn tatsächlich eine Alkyl-kation-Zwischenstufe **7** durchlaufen würde, sollten beide Isomere auftreten. Gleiches wäre für einen streng *E2*-artigen, also weitgehend «synchronen» Fragmentierungsverlauf zu erwarten. Die beobachtete Regioselektivität deutet somit hin auf eine zwar base-bewirkte und konzentrierte Eliminierung, bei der jedoch die Dehnung der Bindung zur nucleophilen Abgangsgruppe (Chlorid-Ion), bis hin zum vollständigen Bruch, zu jedem Zeitpunkt etwas im Vorsprung ist gegenüber der Abtrennbewegung der elektrofugen Abgangsgruppe (Proton). Mit anderen Worten, der Übergangszustand **8** liegt auf der Skala der stufenlos variierbaren Eliminierungsmechanismen [18] anscheinend zwischen dem *E2*- und dem *E1*(C^+)-Grenzfall. Die positive Partialladung, die sich dabei neben der Äthoxy-Gruppe aufbaut, kann sich dank Mesomerie bis zum O-Atom hin ausbreiten und wird so stabilisiert.



Trotz allem werden sich 1,4-Dehydrohalogenierungen nur ausnahmsweise streng regioselektiv abwickeln lassen. Ausserdem sind meist hohe Reaktionstemperaturen nötig, welche zu Folgeprodukten führen können, wie z. B. bei den Umsetzungen von 1-Äthoxy-8,8-dichlorbicyclo[5.1.0]octan und 1-Äthoxy-9,9-dichlor-

bicyclo[6.1.0]nonan [17]. Die fehlende Regioselektivität und die energischen Reaktionsbedingungen der 1,4-Dehydrohalogenierung sollten sich jedoch durch einen einfachen Kunstgriff beseitigen lassen. Wird in unmittelbarer Ringnähe eine elektronenanziehende Gruppe R eingebaut (s. Teilstruktur **9a**), dann dürfte dank deren acidifizierenden Effekt die Deprotonierung dort entscheidend erleichtert werden. Damit würde die Geschwindigkeit der 1,4-Eliminierung sprunghaft anwachsen, und zugleich wäre ihr regioselektiver Ablauf gewiss. Noch eindeutiger liegen die Verhältnisse, wenn an die Stelle des Wasserstoffs als elektrofluor Gruppe ein leicht ablösbares Halogen X' tritt (Teilstruktur **9b**) und die Abspaltung

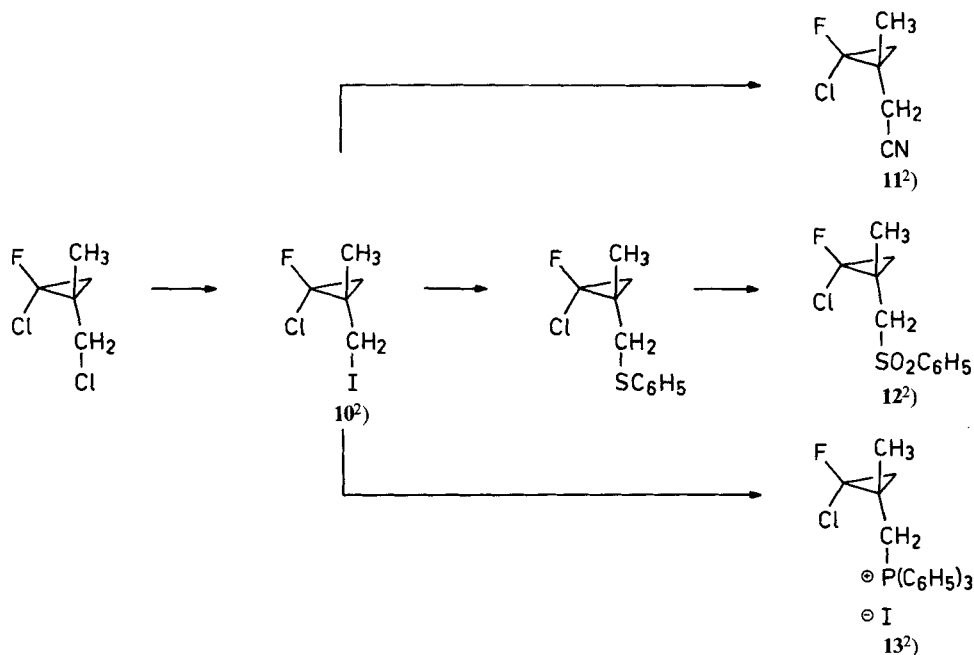


mit einem Reduktionsmittel statt mit einer Base vorgenommen wird. Wir haben jede dieser Möglichkeiten erprobt. Entscheidend für die Verwirklichung war beide Male die Beobachtung, wonach Halogencarbene im Zweiphasen-System leicht an die Doppelbindung von Allylchloriden und Allylbromiden angelagert werden, noch ehe diese Substrate in nennenswertem Mass Hydrolyse erleiden [6].

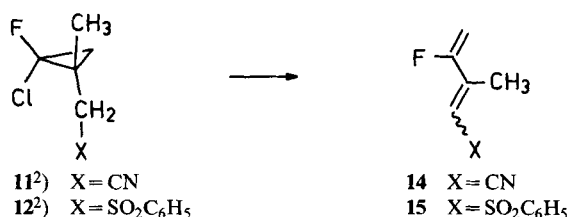
Herstellung von cyan-, sulfonyl- und phosphoniosubstituierten Fluordienen. – Das 1-Chlor-1-fluor-2-jodmethyl-2-methylcyclopropan (**10**), aus der entsprechenden Chlormethyl-Verbindung [7] durch *Finkelstein*-Reaktion gewonnen, setzte sich leicht mit Kaliumcyanid zum Nitril **11** und mit Triphenylphosphin zum Phosphonium-Salz **13** um. Das Sulfon **12** hingegen musste auf dem Umweg über das zugehörige Sulfid hergestellt werden.

Die Ringöffnung der Cyclopropane **11** und **12** vollzog sich unter dem Einfluss von Kaliumhydrid bzw. Methyllithium. Wie erwartet, bildete sich 4-Fluor-3-methyl-2,4-pentadien-nitril (**14**) bzw. 1-Benzolsulfonyl-3-fluor-2-methyl-1,3-butadien (**15**), und zwar jeweils als (*Z/E*)-Isomerengemisch.

Das Phosphonium-Salz **13** reagierte noch leichter, aber auch besonders verwickelt. Bei Einwirkung von Butyllithium (oder einer anderen Organolithium-Verbindung LiR) geht es offenbar, unmittelbar oder über das entsprechende Phosphonio-cyclopropylmethanid, in ein nicht fassbares Dienylphosphonium-Salz über, das sogleich überschüssiges Organolithium anlagert. Dabei addiert sich ein Teil am Phosphoratom und es entsteht ein instabiles [20] Dienylphosphoran, das unter Alkyl- bzw. Aryl- Wanderung zu 1-Alkyl-3-fluor-2-methyl-1,3-butadien (**16**) und 3-Fluor-2-methyl-1-phenyl-1,3-butadien (**17**) zerfällt. Der andere Teil

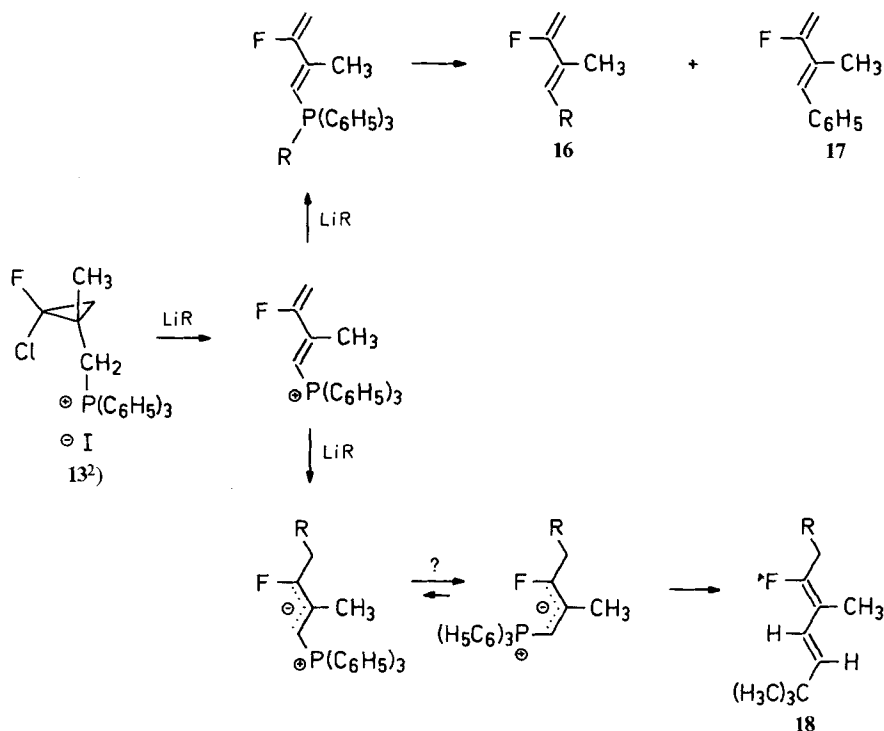


LiR greift das freie Ende der Dienyl-Gruppe an und bildet unter C,C-Verknüpfung ein allylisches Phosphor-Ylid. Die Alkyl-Gruppe (CH_2R) besetzt anfänglich wohl zwangsläufig die «*exo*»-Stellung des Allyl-Systems (d.h. CH_2R *cis* zu CH_3), weil sich das Organolithium, des Mesomeriegewinns wegen, nur an die koplanar ausgestreckte Dienyl-Gruppe mit *s-trans*(antiperiplanare)-Konformation anzulagern vermag. Die Alkyl-Gruppe scheint ihre Lage auch später beizubehalten, obwohl sie durch Torsionsisomerisierung – wozu Phosphonio-alkenide



durchaus befähigt sind [21] – in die allgemein bevorzugte [22] «*endo*»-Stellung am Allyl-System überwechseln könnte. Aus räumlichen Gründen wird jedoch nie mehr als ein sperriger Rest auf der «*endo*»-Seite geduldet. Offenbar begehrt die Triphenylphosphonio-Gruppe, dem Beispiel der Trimethylammonio-Gruppe folgend [23], ebenfalls einen solchen Platz und behält gegenüber dem Alkyl-Rest die Oberhand. Jedenfalls wurde nach aufeinanderfolgender Zugabe von

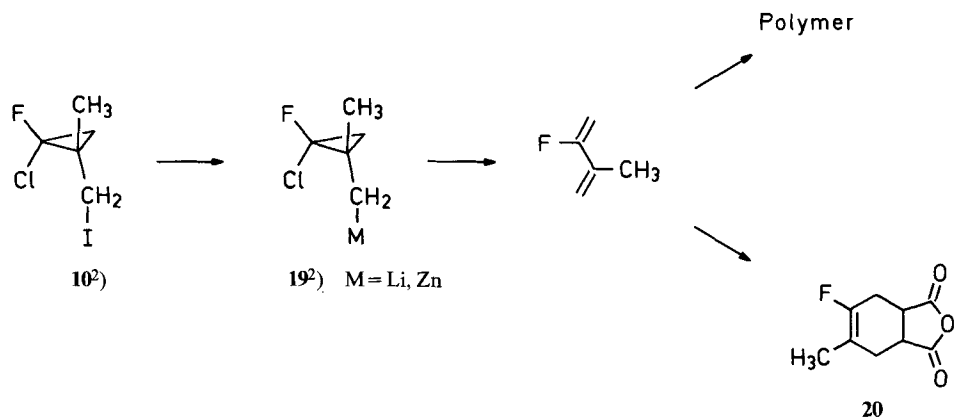
²) Der Einfachheit halber wird jeweils nur das *cis*-Diastereomer (Cl-Atom in *cis*-Lage bzgl. XCH_2 -Substituent abgebildet, obwohl es sich stets um ein *cis/trans*-Gemisch handelt.



Butyllithium (2 Mol-Äquiv.) und Pivalaldehyd zu einer Aufschlammung des Cyclopropylmethyl-phosphonium-Salzes **13** als Produkt einer *Wittig*-Reaktion alleine das (3*E*,5*Z*)-6-Fluor-2,2,5-trimethyl-3,5-undecadien (**18**, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$), frei von anderen Isomeren, erhalten.

Herstellung von «3-Fluorisopren» (2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien). - Durch Halogen/Metall-Austausch mit *s*-Butyllithium und bei tiefen Temperaturen war es gelungen, das sehr unbeständige Cyclopropylmethyl-lithium zu erzeugen und nachzuweisen [24]. Wir versuchten nun das gleiche ausgehend vom Cyclopropan **10**, jedoch ohne Erfolg. Offenbar erleidet die Organolithium-Verbindung **19** ($\text{M} = \text{Li}$) augenblicklich Ringöffnung zum «3-Fluorisopren», das sich in Gegenwart organometallischer Reagenzien polymerisiert. Das «3-Fluorisopren», bislang nur aus einer Patentschrift bekannt [25], liess sich jedoch in praktisch quantitativer Ausbeute freisetzen und abfangen, wenn **10** mit Zink behandelt und das Dien mit Maleinsäureanhydrid in das *Diels/Alder*-Addukt **20** übergeführt wurde.

Bei Einwirkung eines elektrophilen Mischreagens Br-X ($\text{X} = \text{Halogen, OH, CH}_3\text{COO}$ usw.) auf «3-Fluorisopren» entstand im allgemeinen ein Gemisch aus allen vier Derivaten **23-26**, die paarweise aus den kationischen Zwischenstufen **21** und **22** hervorgehen (s. *Tab.*). Beide Allyl-Kationen, das eine durch die induktiv wirkende Methyl-Gruppe und das andere durch das mesomer elektronenspendende [26] F-Atom begünstigt, sind offenbar von vergleichbarer Stabilität. Anders im Falle des nichtsubstituierten Isoprens, wo jede elektrophile Addition einzig den



Weg über das geminal disubstituierte Allyl-Teilchen (entsprechend **21**) einschlägt [27]. Die von «3-Fluorisopren» abgeleiteten Addukte können schliesslich noch Folgereaktionen eingehen. So etwa zerfiel **26**, wenn die nucleophil eingeführte Gruppe X Hydroxyl oder Acetoxy bedeutet, zum Halogenketon **27** (X' = Br), das sich anschliessend einer Substitution unterziehen konnte (z. B. zu X' = CH₃COO).

Die Anlagerung von Brom an «3-Fluorisopren» (in Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlormethan) ist ein komplizierterer Vorgang als ursprünglich [19] angenommen. Bei -80° entstand ein Gemisch aus 3,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-1-buten (**25**, X = Br), 3,4-Dibrom-3-fluor-2-methyl-1-buten (**26**, X = Br) und (Z)-1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-buten ((Z)-**23** ≡ (Z)-**24**, X = Br) im ungefähren Verhältnis 1:3:6. Beim Erwärmen blieb diese Mischung unverändert bis 0°; bei

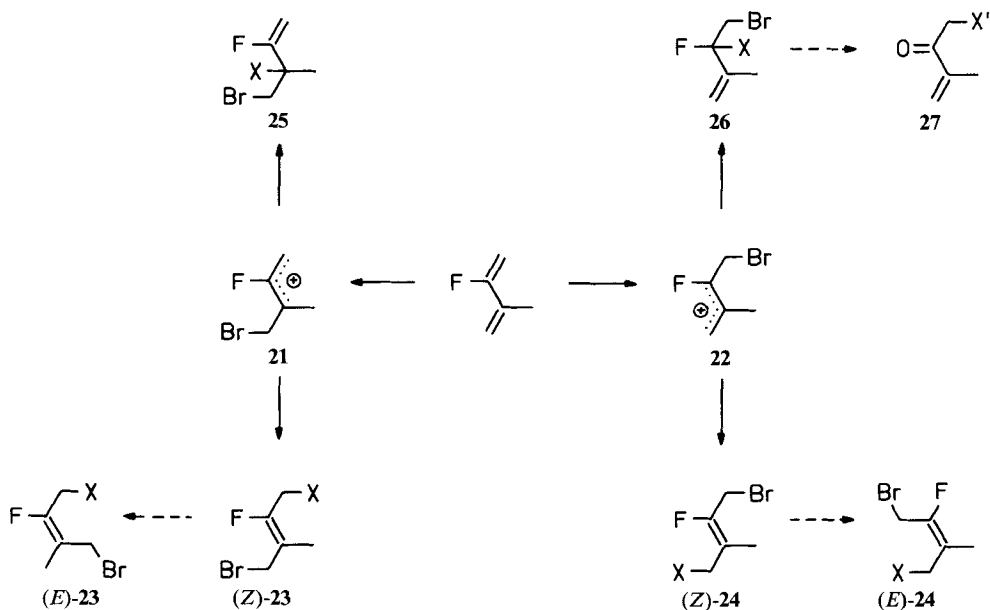


Tabelle. Produktverteilung bei der elektrophilen Addition von Br-X an «3-Fluorisopren»

Reagens	Solvens	X	Ausbeute	25 : (E)-23 : (E)-24 : 26
Br-NHCOCH ₃	CH ₃ OH	a)	24%	0 : 0 : 0 : 100 ^{a)}
Br-NHCOCH ₃ + Ag-OCOCH ₃	CH ₃ COOH	CH ₃ COO	37%	50 : 0 : 0 : 50 ^{b)}
Br-OCOCH ₃	CCl ₄	CH ₃ COO	29%	50 : 0 : 0 : 50
Br ₂	H ₂ O	OH	23%	20 : 50 ^{c)} : 30 ^{d)}
Br ₂	CCl ₄	Br	62%	0 : 100 ^{c)} : 0

- a) Einziges Produkt ist 1-Brom-3-methyl-3-buten-2-on (27, X' = Br), das durch Abspaltung von Methylfluorid [vgl. 28] aus dem Primäraddukt 26 (X = OCH₃) entstanden sein könnte.
- b) Erhalten als Essigsäure-[3-methyl-2-oxo-butenyl]ester (27, X' = CH₃COO), wohl durch Abspaltung von Acetylfluorid und Brom/Acetoxy-Austausch aus dem Primäraddukt 26 (X = CH₃COO) hervorgegangen.
- c) (E)-1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-buten, also X = Br, deshalb (E)-23 ≡ (E)-24.
- d) 1-Brom-3-methyl-3-buten-2-on (27, X' = Br), da das Primäraddukt 26 (X = OH) sogleich HF abspaltet.

Raumtemperatur waren das 1,2- und das 3,4-Addukt 25 bzw. 26 vollständig verschwunden zugunsten des 1,4-Adduktes 23 ≡ 24, das jedoch jetzt als (Z/E)-Gemisch mit einem Isomerenverhältnis von ca. 1:1 vorlag.

Wertvolle Zuschüsse seitens des Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung, Bern, haben die Untersuchungen, die dieser und den folgenden beiden Mitteilungen zugrunde liegen, erst ermöglicht (Forschungsvorhaben Nr. 2.053.0.73, 2.293.74, 2.467.0.75 und 2.693.0.76). Der Hoechst AG, Frankfurt am Main, verdanken wir eine Spende von Dichlorfluormethan.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – *Ausgangsmaterialien.* Substanzen, deren Herstellung hier oder in der Lit. nicht ausführlich beschrieben ist, wurden vom Handel bezogen (meist Fluka AG, Buchs, oder Merck AG, Darmstadt). Die Metallgesellschaft AG, Frankfurt a.M., lieferte Butyl-, *s*-Butyl- und *t*-Butyllithium und die Dynamit Nobel AG, Troisdorf, Kalium-*t*-butoxid. Lösungen von Methylolithium und Phenyllithium wurden nach [29] bzw. [30] bereitet. – *Luft- und Feuchtigkeitsausschluss.* Die übliche Inertgastechnik [31a] (meist 99,99proz. N₂, gelegentlich Ar) schützte Ansätze mit organometallischen oder anderen empfindlichen Reagenzien. Das Mischen oder – bei Suspensionen – ununterbrochene Rühren besorgten Magnetstab und Magnetmotor. Länger dauernde Reaktionen liefen stets im geschlossenen System ab, wobei, je nachdem, mit Schliffstopfen, Hg-Ventilen oder durch Abschmelzen abgedichtet wurde. Trocknen der Lösungsmittel: Petroläther (40–60°) durch Kalium/Natrium-Legierung und azeotrope Destillation; Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Glycoldimethyläther nach Vortrocknen mit Calciumchlorid oder Kaliumhydroxid durch Kochen mit Benzophenon/Natriumketyl [31b] sowie Stehen über Molekularsieben 3 Å (z.B. Linde 4X); Di-, Tri- und Tetraäthylglycoldimethyläther durch Destillation über Lithiumaluminiumhydrid (Vorsicht: nicht zu stark einengen!) oder Benzophenon/Natriumketyl i.V. und bei Badtemp. bis 120°; Di-, Tri- und Tetra-chlormethan mit Diphosphorpentoxid; Methanol und Äthanol durch Auflösen von etwas Magnesium und folgender Destillation. – *Spektroskopie:* MS.: Sofern nichts anderes erwähnt bei 70 eV und 180° Quellentemp. Angabe von *m/z*. Die relativen Fragmentintensitäten (in %) sind nur bedingt vergleich- und reproduzierbar. IR.: bei Flüssigkeiten als Film, bei Feststoffen als KBr-Presslinge; Angaben in cm⁻¹. ¹H-NMR. in allgemeinen in CDCl₃ bei 80 MHz, ¹³C-NMR. in CDCl₃/CCl₄ 1:1 bei 15,08 MHz, F- und P-NMR. in CDCl₃ bei 84,67 bzw. 36,42 MHz. Fehlen anderslautende Angaben, sind die ¹³C-NMR. breitband-H-entkoppelt. Chemische Verschiebungen (in ppm) nach niederem Feld gelten jeweils als positiv und beziehen sich auf Tetramethylsilan (= 0 ppm) als interner Standard für ¹H- und ¹³C-NMR., Trifluoressigsäure (= 0 ppm) und 85proz. wässrige Phosphorsäure (= 0 ppm) als externer Standard für F- bzw. P-NMR. Neuerdings werden immer häufiger F- und

P-Resonanzen in Gegenwart von gelösten *a,a,a*-Trifluortoluol bzw. Tri-*t*-butylphosphinoxid ausgezeichnet und die so gemessenen relativen chemischen Verschiebungen durch Hinzuzählen von +13 bzw. +64 ppm auf die gängigeren Bezugsubstanzen Trifluoressigsäure und Phosphorsäure umgerechnet. Kopplungskonstanten *J* in Hz. - *Gas-Chromatographie*. Analytische Säulen besaßen einen Innendurchmesser von ca. 4 mm, präparative von ca. 10 mm. Als Trägermaterial fand *Chromosorb G-AW*, Körnung 80/100 bzw. 60/80, Verwendung. Bei Längenangaben über 10 m handelt es sich ausnahmslos um Kapillarsäulen vom *Golay*- oder *Grob*(*)-Typ, bei Angaben der Trennbodenzahl (TBZ) vom *Scot*(*)-Typ. Ein Sternchen (*) bedeutet, dass Glas- anstelle der üblicheren Metallsäulen eingesetzt wurden. GC.-Ausbeuten wurden nach der Technik des «inneren Standards» ermittelt. Die Pikflächenverhältnisse wurden aufgrund der GC. von Eichmischungen [32] berichtigt. Die Angabe «2 m, 20% *UCC-W**, 5 Min. 120→180° 10 Min.» bedeutet: 2-m-Glassäule, gefüllt mit 20 Gew.-% Silikongummi *UCC-W-982* getränktem *Chromosorb G-AW* gefüllt; 5 Min. bei 120°, dann mit 8°/Min. bis 180° aufgeheizt und noch 10 Min. bei 180°. Stationäre Phasen: *Ap-L*=Apiezon L, *XF-1105*=Silikongummi XF-1105, *SE-30*=Silikongummi SE-30, *UCC-W*=Silikongummi Typ 982, *BDS*=Butandiolsuccinat, *DEGS*=Diäthylenglycolsuccinat, *UCON*=Polypropylenglycol Typ HB, *C20M*=Carbowax (Polyäthylenglycol) mit durchschnittlichem Molekulargewicht 20000. - *Sonstiges*. Schmelzintervalle sind mit Eichsubstanzen (Institute for Physical Chemistry, TNO, Zeist, Niederlande) korrigiert. Keine Druckangabe bei Destillationen bedeutet 720±25 Torr. Die Angabe 25° bedeutet RT. Kühlen auf -75° mit einem Trockeneis/Methanol (Aceton)-Bad. Kieselgel: Korngrösse 0,063-0,200 mm (70-230 ASTM). Der bei der Elementaranalyse einer deuterium-haltigen Substanz zu erwartende H-Prozentsatz wurde als 1,008 (m+1,112 n)/MG berechnet, wobei m und n=Anzahl vorhandene ¹H- bzw. ²H-Atome, MG.=Molekulargewicht und 1,112=MG. (²H₂O)/MG. (H₂O). Beispiel: C₆H₅²H (79,1) Ber. C 91,08 H 7,79%.

2. Herstellung der Chlorfluorocyclopropane. - a) *1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2-methylcyclopropan* (vgl. [7]). Ein Dreihalskolben mit einem Trockeneis-Kühler wurde nacheinander unter Eiskühlung mit 200 ml 55proz. KOH-Lösung, 1,1 g (3,0 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan («18-crown-6»), 27,0 g (300 mmol) 2-Methylallylchlorid und 0,05 l (0,67 mol) Dichlorfluormethan beschickt. Nach 1 Std. kräftigsten Rührens wurde die wässrige Schicht abgetrennt und mit 3mal 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen, 3mal mit je 50 ml. ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet, lieferten beim Eindampfen einen öligen Rückstand, der bei 55-56°/35 Torr destillierte: 33,9 g (72%); laut GC. (35000 TBZ, C-20M*, 120°) *cis/trans*-Verhältnis 1:1.

b) *1-Chlor-1-fluor-2-jodmethyl-2-methylcyclopropan* (**10**). Zu 15,6 g (100 mmol) 1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2-methylcyclopropan wurde eine Lösung von 15,0 g (100 mmol) Natriumjodid in 100 ml Aceton gegeben. Nach 24 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 150 ml Äther aufgenommen, mit ges. Natriumthiosulfat-Lösung sowie Wasser (jeweils 2mal 20 ml) gewaschen, getrocknet und destilliert: 20,0 g (81%) **10** vom Sdp. 86-88°/30 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 3,3 (*m*, 2 H); 1,41 (*d*, *J*=2, 3 H)³); 1,3 (*br. m*, 2 H). - MS.: 127 (17, I⁺); 123/121 (32 bz. 100, M⁺ - I), 85 (65).

C₅H₇ClFI (248,4) Ber. C 24,17 H 2,84% Gef. C 24,22 H 2,94%

c) *(2-Chlor-2-fluor-1-methylcyclopropyl)acetonitril* (**11**). Eine Lösung von 15,6 g (100 mmol) 1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2-methylcyclopropan und 5,6 g (110 mmol) Kaliumcyanid in 30 ml Äthylenglycol wurde 24 Std. auf 90° erhitzt. Nach dem Eindampfen verblieb ein Rückstand, der nach Zugabe von Wasser (25 ml) mit 3mal 10 ml Petroläther ausgezogen wurde. Die Destillation lieferte 8,0 g (54%) **11**, Sdp. 89-90°/25 Torr. Ausgehend vom Jodid **10** wurden 74% **11** erhalten. - IR.: 2230w. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 80 MHz): 2,61 (*d*, *J*=1, 2 H)³); 1,45 (*d*, *J*=2, 3 H)³); 1,4 (*m*, 2 H). - ¹⁹F-NMR.: -64, -63. - MS.: 149/147 (0,2 bzw. 0,4, M⁺), 109/107 (31 bzw. 100).

C₆H₇ClFN (147,6) Ber. C 48,83 H 4,78% Gef. C 49,06 H 4,99%

d) *1-Chlor-1-fluor-2-methyl-2-phenylthiomethyl-cyclopropan*. Eine Lösung von 2,2 g (20 mmol) Thiophenol und 1,2 g (21 mmol) Kaliumhydroxid in 3 ml Wasser wurde mit 5,0 g (20 mmol) **10** in 5 ml Toluol versetzt und 25 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach 3maligem Ausäthern (je 10 ml),

³) Vermutlich zeigen also die Methyl-Signale der beiden Diastereomeren gleiche chemische Verschiebungen. Die andere Möglichkeit - zwei *s* bei 1,43 und 1,40 ppm - ist weder mit den üblichen *J*_{H,F}-Werten noch dem *cis/trans*-Verhältnis vereinbar.

Waschen (2mal 10 ml NaCl-Lösung) und Trocknen der vereinigten organischen Auszüge, wurde das Sulfid durch Destillation abgetrennt: 3,9 g (84%), Sdp. 135–136°/10 Torr. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 60 MHz): 7,4 (*m*, 5 H); 1,3 (*m*, schmal, 2 H); 1,38 (*d*, $J=2,5$, 3 H 3); 1,2 (*m*, 2 H). – MS.: 232/230 (3 bzw. 8, M^+), 196 (25), 110 (100).

c) 1-Benzolsulfonylmethyl-2-chlor-2-fluor-1-methylcyclopropan (12). In 100 ml Essigsäure wurden 2,3 g (10 mmol) 1-Chlor-1-fluor-2-methyl-2-phenylthiomethyl-cyclopropan und 2,4 g (15 mmol) Kaliumpermanganat 48 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Eindampfen wurde zwischen ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) und Toluol (3mal 15 ml) verteilt. Der organische Auszug wurde an «Kieselgel 60» (25 g) mit Dichlormethan/Toluol 1:1 chromatographiert: 1,1 g (42%) gelbliches Öl. – IR. (CCl_4): 1455s. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4 , 60 MHz): 7,7 (*m*, 5 H); 2,8 (*m*, 2 H); 1,5 (br. *m*, 5 H). – MS.: 262 (0,1, M^+), 39 (100).

f) [(2-Chlor-2-fluor-1-methylcyclopropyl)methyl]triphenylphosphonium-jodid (13). In 25 ml Toluol wurden 6,5 g (25 mmol) Triphenylphosphin und 6,2 g (25 mmol) 10 24 Std. auf 80° erhitzt, wobei sich ein filtrierbarer Niederschlag bildete. Kristallisieren (in warmem Dichlormethan lösen, heissen Essigester bis zum leichten Trüben zusetzen und kratzen) und Trocknen (24 Std. bei 70°/0,01 Torr) ergaben 8,2 g (64%) 13, Smp. 161–165° und 192–196° (Gemische verschiedener *cis/trans*-Zusammensetzung; Schmelzen ohne Zers.). – $^1\text{H-NMR}$.: 7,8 (*m*, schmal, 15 H); 4,6 und 3,6 (2 *m*, 2 H, diastereotop und *cis/trans*!); 1,6 (br. *m*, 2 H); 1,3 (*m*, schmal, 3 H). – $^{19}\text{F-NMR}$.: –49, –42.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClFIP}$ (510,8) Ber. C 54,09 H 4,34% Gef. C 54,11 H 4,30%

3. Herstellung der Fluordiene. – a) 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien. S. [19]. – IR.: 1660*m*, 1610*s*. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4 , 60 MHz): 5,41 und 5,04 (2 *s*, verbreitert, 2 H); 4,65 (*d*, *t*-artige Feinstruktur, $J=18$, 1 H); 4,51 ($d \times d$, $J=49$ und 3, 1 H); 1,86 (*s*, Feinstruktur, 3 H). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 164 (*d*, $J=251$); 135 (*d*, $J=23$); 114 (*d*, $J=6$); 91 (*d*, $J=22$); 19 (*d*, $J=5$). – $^{19}\text{F-NMR}$.: –31 ($d \times d$, $J=50$ und 16). – MS. (200°): 86 (100, M^+), 85 (58), 71 (21).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}$ (86,1) Ber. C 69,74 H 8,19% Gef. C 69,56 H 8,36%

b) 4-Fluor-3-methyl-2,4-pentadien-nitril (1-Cyan-3-fluor-2-methyl-1,3-butadien; 14). In einem Schlenk-Rohr wurde eine Suspension von 0,80 g (20 mmol) Kaliumhydrid in 25 ml Diäthyläther und 12 ml Glycoldimethyläther mit 1,5 g (10 mmol) 11 versetzt und 3 Tage unter kräftigem Rühren auf 40° erhitzt. Nach Hydrolyse (10 ml Wasser) und Ausschütteln mit 3mal 5 ml Äther, wurde der organische Auszug gewaschen (2mal 5 ml Wasser), getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 0,50 g (45%) Rohprodukt, wurde mittels präp. GC. (6 m, 20% *Ap-L**, 100°) nachgereinigt. – IR. (CCl_4): 2260 und 2240*s*, 1650 und 1610*s*. – $^1\text{H-NMR}$. ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$, 60 MHz): 5,8 (*m*, schmal, 1 H); 5,14 ($d \times d$, $J=17$ und 4, 1 H); 5,04 ($d \times d$, $J=48$ und 4, 1 H); 2,24 und 2,22 (2 *s*, Verh. ca. 1:1, 3 H 4). – $^{19}\text{F-NMR}$.: –32 ($d \times d$, $J=47$ und 12). – MS.: 111 (52, M^+), 84 (97), 39 (100).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{FN}$ (111,1) Ber. C 64,85 H 5,44% Gef. C 64,79 H 5,50%

c) 1-Benzolsulfonyl-3-fluor-2-methyl-1,3-butadien (15). Zu einer Lösung von 0,39 g (1,5 mmol) 12 in 5 ml Äther bei –80° wurden 2,0 ml 1,1*M* ätherische Lösung von Methylolithium (2,2 mmol) getropft. Nach 1 Std. bei –80° wurde die orangefarbene Mischung bei –30° mit 3 ml Wasser versetzt. Die organische Schicht wurde abgetrennt, gewaschen (2mal 5 ml gesättigte NaCl-Lösung) und an Kieselgel (20 g) mit Dichlormethan/Toluol 1:1 chromatographiert: 0,080 g (21%) sehr sauerstoffempfindliches Sulfon 15. – IR. (CCl_4): 1640*s*, 1260*s*. – $^1\text{H-NMR}$. ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$, 60 MHz): 7,2 (*s*, 5 H); 7,06 und 6,88 (2 br. *s*, Verh. ca. 3:4, 1 H); 4,78 ($d \times d$, $J=18$ und 3, 1 H); 4,67 ($d \times d$, $J=51$ und 3, 1 H); 2,00 und 1,95 (2 *d*, je $J=3$, 3 H). – $^{19}\text{F-NMR}$.: –30 ($d \times d$, $J=48$ und 18).

d) 2-Fluor-3-methyl-1,3-octadien (16), 2-Fluor-3-methyl-4-phenyl-1,3-butadien (17) sowie 6-Fluor-2,2,5-trimethyl-3,5-undecadien (18). Eine Suspension von 2,5 g (5,3 mmol) 13 in 25 ml Tetrahydrofuran wurde bei –80° mit 3,1 ml 1,6*M* Hexan-Lösung von Butyllithium (5 mmol) versetzt, 3 Std. kräftig gerührt und dann mit 0,4 g (5 mmol) Pivalaldehyd behandelt. Die Mischung erreichte während 1 Std. 0°. Nach der Hydrolyse (3 ml Wasser) wurde die organische Schicht abgetrennt, gewaschen (2mal 2 ml ges. NaCl-Lösung), getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,7 g) enthielt gemäss GC. (2 m, 10% *UCC-W**, 120→200°) im wesentlichen 3 Produkte im ungefähren Verhältnis 2:2:3. Sie wurden mittels präp. GC. (6 m, 20% *UCC-W**, 120°) rein abgetrennt: 16 (ca. 20%), 17 (ca. 20%)

⁴) Möglicherweise statt dessen 2,23 (*d*, $J=1$, 3 H).

und **18** (ca. 30%). **16**: IR. (CCl₄): 1660 und 1630*m*. – ¹H-NMR.: 5,97 (*t*, *J* = 8, 1 H); 4,57 (*d* × *d*, *J* = 17 und 3, 1 H); 4,42 (*d* × *d*, *J* = 51 und 3, 1 H); 2,15 (*qa*, *J* = 7, 2 H); 1,75 (*s*, 3 H); 1,4 (*m*, 4 H); 0,9 (*m*, *t*-ähnlich, 3 H). – ¹⁹F-NMR.: –14 (*d* × *d*, *J* = 47 und 18). – MS.: 142 (33, *M*⁺), 113 (15), 86 (100).

C₉H₁₅F (142,2) Ber. C 76,01 H 10,53% Gef. C 76,00 H 10,83%

17: IR. (CCl₄): 1680 und 1640*s*. – ¹H-NMR.: 7,32 (*s*, 5 H); 7,00 (*s*, 1 H); 4,78 (*d* × *d*, *J* = 18 und 3, 1 H); 4,67 (*d* × *d*, *J* = 51 und 3, 1 H); 1,97 (*s*, 3 H). – ¹⁹F-NMR.: –14 (*d* × *d*, *J* = 52 und 18). – MS.: 162 (81, *M*⁺), 147 (100).

C₁₁H₁₁F (162,2) Ber. C 81,45 H 6,84% Gef. C 80,72 H 6,89%

Sowohl **16** wie **17** reagierten rasch und vollständig mit Maleinsäureanhydrid; beiden dürfte deshalb [32] die (*E*)-Konfiguration zukommen.

18: IR. (CCl₄): 1710*m*. – ¹H-NMR.: 5,40 (*s*, 2 H); 2,16 (*d* × *t*, *J* = 24 und 7, 2 H); 1,62 (*d*, *J* = 2,5, 3 H); 1,4 (*m*, 6 H); 1,05 (*s*, 9 H); 0,9 (*m*, *t*-artig, 3 H). – ¹⁹F-NMR.: –8 (*t*, *J* = 24). – MS.: 212 (100, *M*⁺), 197 (77).

C₁₄H₂₅F (212,2) Ber. C 79,19 H 11,87% Gef. C 79,13 H 11,87%

4. Folgeprodukte des 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadiens. – a) *4-Fluor-5-methyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid* (**20**). In einer abgeschmolzenen Ampulle wurden 0,86 g (10 mmol) 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien, 1,0 g (10 mmol) Maleinsäureanhydrid und 2 ml Toluol 24 Std. auf 50° erhitzt. Die unlösliche, abgeschiedene Masse kristallisierte bei –40° aus Äther in Form einer farblosen, fächerförmigen Masse; Smp. 42–43°. – ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 3,4 (*m*, 2 H); 2,5 (*m*, 4 H); 1,69 (*s*, 3 H). – MS. (200°): 184 (15, *M*⁺), 156 (35), 111 (100).

C₉H₉FO₃ (184,2) Ber. C 58,70 H 4,93% Gef. C 58,84 H 5,06%

2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien reagierte mit Maleinsäureanhydrid nur halb so schnell wie Isopren (Konkurrenzversuch).

b) *1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-buten*. Zu 2,6 g (30 mmol) 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien, in 10 ml Dichlormethan gelöst und auf –80° gekühlt, wurden während 30 Min. 1,5 ml (4,8 g; 30 mmol) Brom in 5 ml Dichlormethan getropft. Nach 3 Std. bei 25° wurde destilliert; 4,6 g (62%), Sdp. 64–65°/3 Torr. – ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 4,06 (*d* × *d*, *J* = 22 und 3, 2 H); 4,02 (*d*, *J* = 3, 2 H); 1,83 (*d*, *J* = 3,5, 3 H). – MS. (200°): 167/165 (95 bzw. 100, *M*⁺), 85 (96).

Das destillierte Produkt zeigte im GC. (1,5 m, 15% SE-30*, 100°; 1,5 m, 15% Ap-L*, 100°) zwei benachbarte, vergleichbar grosse Pike, während eine Probe, die dem –80° kalten Ansatz entnommen worden war, nur eine einzige Substanz zu enthalten schien.

Aus –80° kalten Lösungen von 0,43 g (5,0 mmol) 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien und von 0,88 g (0,28 ml; 5,5 mmol) Brom in jeweils 1,5 ml Deuteriochloroform/Tetrachlormethan 2:1 wurden gleiche Volumina entnommen und in einem vorgekühlten NMR.-Röhrchen vereinigt. Die unmittelbar danach aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR., die sich beim Aufwärmen der Mischung bis 0° nicht änderten, waren mit dem Vorliegen von **25**, **26** und (*Z*)-**23** ≡ (*Z*)-**24** (jeweils X = Br) im Verhältnis 1:3:6 am besten vereinbar. Nach Stehen bei RT. (wobei Tageslicht beschleunigend wirkte!) oder nach dem Destillieren gab das gleiche Reaktionsgemisch ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR., die auf das Vorliegen annähernd gleicher Mengen (*Z*)- und (*E*)-**23** (≡ (*Z*)- und (*E*)-**24**) schliessen liessen. Die Signale wurden dabei folgendermassen zugeordnet: **25** (X = Br): ¹H-NMR.: 4,66 (*d* × *d*, *J* = 55 und 3, 1 H); 4,62 (*d* × *d*, *J* = 25 und 3, 1 H); ca. 4,0 (nicht eindeutig erkannt, 2 H); 2,03 (*s*⁵), 3 H). – ¹³C-NMR.: 163 (*d*, *J* = 260); 94 (*d*, *J* = 20); 58 (*d*, *J* ≈ 26); 37 (*d*, *J* = 3), 27 (*d*, *J* ≈ 2).

26 (X = Br): ¹H-NMR.: 5,45 (*s*⁵), 1 H); 5,18 (*d*[?], *J* = 5, 1 H); ca. 4,0 (nicht eindeutig erkannt, 2 H); 1,92 (*s*⁵), 3 H). – ¹³C-NMR.: 141 (*d*, *J* ≈ 20); 115 (*d*, *J* = 13); 104 (*d*, *J* = 266); 36 (*d*, *J* = 25); 18 (*d*, *J* = 2).

(*Z*)-**23** (≡ (*Z*)-**24**, X = Br): ¹H-NMR.: 4,03 (*d*, *J* = 3, 2 H); 4,01 (*d*, *J* = 23, 2 H); 1,83 (*d*⁵), *J* = 3, 3 H). – ¹³C-NMR.: 152 (*d*, *J* = 251); 115 (*d*, *J* = 14); 29 (*d*, *J* = 10); 24 (*d*, *J* = 34); 15 (*d*, *J* = 2).

⁵) Bei Spreizung der Spektrenaufzeichnung waren deutlich Signalverbreiterungen oder gar Feinstrukturen erkenntlich.

(*E*)-**23** ($\equiv$ (*E*)-**24**, $X = \text{Br}$): $^1\text{H-NMR.}$: 4,07 (d^6), $J = 23$, 2 H); 3,93 (d , $J = 2$, 2 H); 1,84 (d^6), $J = 4$, 3 H). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 154 (d , $J = 252$); 116 (d , $J = 22?$); 31 (d , $J = 10$); 23 (d , $J = 34$); 13 (d , $J = 6$).

(*Z/E*)-**23** ($\equiv$ (*Z/E*)-**24**, $X = \text{Br}$), 1:1-Gemisch: $^{19}\text{F-NMR.}$: – 30 (t , $J = 23$); – 32 (t , $J = 23$).

Zum Vergleich wurde auch die Brom-Anlagerung an Isopren NMR-spektroskopisch untersucht. Erneut änderten sich die Spektren zwischen 0 und 25° tiefgreifend (vgl. [33]).

c) Essigsäure-[1-brommethyl-2-fluor-1-propenyl]ester (**25**, $X = \text{CH}_3\text{COO}$) und Essigsäure-[1-brommethyl-1-fluor-2-methyl-2-propenyl]ester (**26**, $X = \text{CH}_3\text{COO}$). Eine Mischung aus 2,6 g (30 mmol) 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien und 19 mmol frisch bereitetem Brom-acetat [34] [35] in 200 ml Tetrachlormethan blieb 30 Min. bei –10° stehen, ehe mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3mal 20 ml) und Wasser (2mal 30 ml) gewaschen, getrocknet und eingedampft wurde. Die Destillation lieferte 1,1 g (16%) **25** ($X = \text{CH}_3\text{COO}$) und 0,9 g (13%) **26** ($X = \text{CH}_3\text{COO}$); Sdp. 45–50°/3 Torr bzw. 60–65°/3 Torr. **25** ($X = \text{CH}_3\text{COO}$): $^1\text{H-NMR.}$ (CCl_4 , 60 MHz): 4,82 ($d \times d$, $J = 17$ und 4, 1 H); 4,67 ($d \times d$, $J = 50$ und 4, 1 H); 3,82 (s , 2 H); 2,05 (s , 3 H); 1,73 (d , $J = 1,5$, 3 H). – $^{19}\text{F-NMR.}$: – 33 ($d \times d$, $J = 51$ und 17). – MS. (200°): 166/164 (5, $M^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$), 145 (71), 43 (100).

26 ($X = \text{CH}_3\text{COO}$): $^1\text{H-NMR.}$ (CCl_4 , 60 MHz): 5,2 (m , 2 H); 3,72 (d , $J = 15$, 2 H); 2,08 (s , 3 H); 1,87 (s , mit Feinaufspaltung, 3 H).

d) 1-Brom-3-methyl-3-buten-2-on (**27**, $X' = \text{Br}$). Eine Lösung von 1,7 g (20 mmol) 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien und 2,7 g (20 mmol) *N*-Bromacetamid [35] [36] in 150 ml wasserfreiem Methanol wurde bei –10° hergestellt und 30 Min. bei 15° gehalten. Nach dem Abziehen des Methanols (RV., 30° Badtemp./80 Torr) wurde in 20 ml Äther aufgenommen, gewaschen (10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 10 ml Ges. NaCl-Lösung), getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,8 g, 24% Rohausbeute) wurde mittels präp. GC. gereinigt (3 m, 10% SE-30*, 90°). – IR. (CCl_4): 1680 s , 1640 w . – $^1\text{H-NMR.}$ (CCl_4 , 60 MHz): 5,96 (s , 1 H); 5,82 (qa , $J = 1,5$, 1 H); 4,05 (s , 2 H); 1,92 (d , $J = 1,5$, 3 H).

e) Essigsäure-[3-methyl-2-oxo-3-butenyl]ester (**27**, $X' = \text{CH}_3\text{COO}$). Wurde das *N*-Bromsuccinimid (17 mmol) in Essigsäure (50 ml) statt in Methanol und in Gegenwart von 3,3 g (20 mmol) Silberacetat einwirken gelassen (3 Std., 15°), so blieb ein Rückstand (1,1 g; 37% Rohausbeute), der gemäss GC. (2 m, 10% Ap-L*, 6 Min. 120° [10°/Min.] → 200°) 1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-buten und **27** ($X' = \text{CH}_3\text{COO}$) im ungefähren Verhältnis 1:1 enthält. Verbindung **27** (zweiter Pik) wurde mittels präp. GC. (3 m, 10% SE-30*, 100°) abgetrennt. – $^1\text{H-NMR.}$ (CCl_4 , 60 MHz): 5,8 (m , 2 H); 4,94 (s , 2 H); 2,12 (s , 3 H); 1,9 (m , schmal, 3 H).

f) 1-Brom-3-fluor-2-methyl-3-buten-2-ol (**25**, $X = \text{OH}$). Zu einer kräftig gerührten Suspension von 2,6 g (30 mmol) 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien in 20 ml Wasser, mit einem Wasserbad auf 15° gehalten, wurde während 15 Min. eine Lösung von 3,2 g (1,0 ml; 20 mmol) Brom und 4,8 g (40 mmol) Kaliumbromid in 50 ml Wasser getropft. Die drei Produkte 1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-buten, Bromketon **27** ($X' = \text{Br}$) und Alkohol **25** ($X = \text{OH}$) liessen sich mit 3mal 30 ml Dichlormethan ausschütteln. Gemäss GC. (2,5 m, 10% SE-30*, 120°) lagen sie im ungefähren Verhältnis 5:3:2 vor. Nach dem Trocknen und Eindampfen blieben 1,4 g Gemisch zurück. Mit präp. GC. (3 m, 10% SE-30*, 90°) wurden die drei Stoffe rein erhalten. **25** ($X = \text{OH}$). $^1\text{H-NMR.}$ (CCl_4 , 60 MHz): 4,75 ($d \times d$, $J = 50$ und 3, 1 H); 4,72 ($d \times d$, $J = 17$ und 3, 1 H); 3,68 (d , $J = 10$, 1 H); 3,42 (d , $J = 10$, 1 H); 2,48 (s , 1 H); 1,50 (d , $J = 1$, 3 H). – MS. (200°): 184/182 (1, M^+); 89 (100).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Bessière, Dang Ngoc-Huê Savary & M. Schlosser, *Helv.* 60, 1739 (1977).
- [2] W. v. E. Doering & P. M. LaFlamme, *Tetrahedron* 2, 75 (1958).
- [3] W. R. Moore & H. R. Ward, *J. org. Chemistry* 25, 2073 (1960).
- [4] P. D. Gardner & M. Narayana, *J. org. Chemistry* 26, 3518 (1961).
- [5] S. R. Sandler, *J. org. Chemistry* 32, 3875 (1967); s.a. P. S. Skell & S. R. Sandler, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2024 (1958).
- [6] M. Schlosser & Le Van Chau, *Synthesis* 1973, 112; *idem*, *ibid.* 1974, 115.
- [7] M. Schlosser & Le Van Chau, *Helv.* 58, 2594 (1975).
- [8] W. E. Parham & E. E. Schweizer, *Organic Reactions* 13, 55, spez. 71ff., J. Wiley & Sons, New York 1963; *idem*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4085 (1960).

- [9] C. W. Jefford, *Chimia* 24, 357 (1970).
- [10] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chemie* 81, 797 (1969); *ibid.* *int. Ed.* 8, 781 (1969); J. Mathieu, *Bull. Soc. chim. France* 1973, 807.
- [11] C. H. De Puy, L. G. Schnack, J. W. Hausser & W. Wiedemann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4006 (1965); C. H. De Puy, L. G. Schnack & J. W. Hausser, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3343 (1966); J. W. Hausser & J. T. Uchic, *J. org. Chemistry* 37, 4086 (1972).
- [12] Le Van Chau, unveröffentlicht; vgl. [13].
- [13] Y. Bessière & M. Schlosser, *Helv.* 59, 969 (1976); H. E. Winberg, *J. org. Chemistry* 24, 264 (1959).
- [14] P. Weyerstahl, U. Schwartzkopff & F. Nerdel, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 2100.
- [15] P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel & J. Buddrus, *Chem. Ber.* 101, 1303 (1968).
- [16] F. Nerdel, P. Hentschel, W. Brodowski & J. Buddrus, *Liebigs Ann. Chem.* 746, 6 (1971).
- [17] W. E. Parham, R. W. Soeder, J. R. Throckmorton, K. Kuncl & R. M. Dodson, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 321 (1965); vgl. auch W. E. Parham & R. J. Sperley, *J. org. Chemistry* 32, 924, 926 (1967).
- [18] J. F. Bunnett, in 'Survey of Progress in Chemistry', Hsg. A. F. Scott, Vol. 5, 53, spez. 70ff, Academic Press, New York 1969; vgl. J. F. Bunnett, *Angew. Chemie* 74, 731 (1962); *ibid.* *Int. Ed.* 1, 225 (1962).
- [19] M. Schlosser, B. Spahić, C. Tarchini & Le Van Chau, *Angew. Chemie* 87, 346 (1975); *ibid.* *Int. Ed.* 14, 365 (1975).
- [20] Vgl. D. Seyferth, J. S. Fogel & J. K. Heeren, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 307 (1964).
- [21] Vgl. I. T. Harrison & B. Lythgoe, *J. chem. Soc.* 1958, 843; B. Lythgoe, T. A. Moran, M. E. N. Nambudiry, S. Ruston, J. Tidesswell & P. W. Wright, *Tetrahedron Letters* 1975, 3863.
- [22] M. Schlosser & J. Hartmann, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 4674 (1976).
- [23] M. Saunders & E. H. Gold, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3376 (1966).
- [24] P. T. Lansbury, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1886 (1963).
- [25] US-Pat. 2451612 (1948) der DuPont de Nemours Co., Wilmington Del. (Erf. D. D. Coffman & L. F. Salisbury); *Chem. Abstr.* 49, 2218e (1949).
- [26] W. A. Sheppard & C. M. Sharts, 'Organic Fluorine Chemistry', W. A. Benjamin Inc., New York 1969, S. 323–329; R. D. Chambers, 'Fluorine in Organic Chemistry', J. Wiley & Sons, New York 1973, S. 73–84.
- [27] V. L. Haesley, G. E. Haesley, S. K. Taylor & C. L. Frye, *J. org. Chemistry* 33, 2342 (1968); E. Z. Said & A. E. Yipping, *J. chem. Soc. Perkin I* 1972, 1986.
- [28] N. N. Yarovenko & M. A. Raksha, *Zh. Obshch. Khim.* 29, 2159 (1959); *Chem. Abstr.* 54, 9724h (1959).
- [29] K. Ziegler, K. Nagel & M. Patheiger, *Z. anorg. Chem.* 282, 345 (1955); vgl. U. Schöllkopf, in Houben/Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Hsg. E. Müller, Band 13/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970, S. 135.
- [30] G. Wittig, *Angew. Chem.* 53, 242 (1940); H. Gilman & J. W. Morton, *Organic Reactions* 8, 286 (1954).
- [31] H. Metzger & E. Müller, in Houben/Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Hsg. E. Müller, Band 1/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959. a) S. 321; b) S. 338.
- [32] R. Kaiser, «Chromatographie in der Gasphase», Bibliograph. Institut, Mannheim 1962, Band I, S. 197, Band II, S. 152, Band III, S. 142.
- [33] V. L. Haesley, C. L. Frye, R. T. Gore & P. S. Wilday, *J. org. Chemistry* 33, 2342 (1968).
- [34] Vgl. S. G. Levine & M. E. Wall, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2826 (1959).
- [35] Vgl. A. Roedig, in Houben/Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Hsg. E. Müller, Band 5/4, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955, S. 33, 136 und 148.
- [36] E. P. Oliveto, C. Gerold, R. T. Arnold & G. C. Krespan, *Organic Syntheses Coll. Vol.* 4, 104 (1963).