

den Bindungswinkeln ϵ an. Das gilt jeweils für am π -System gleich substituierte konjugierte Diene.

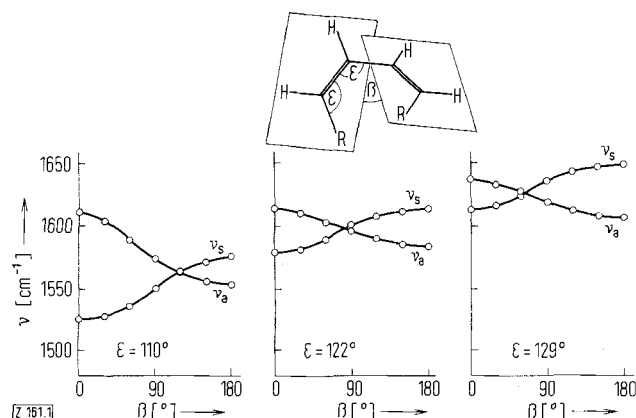


Abb. 1. Abhängigkeit der Frequenzwerte (ν_s und ν_a) der C=C-Valenzschwingungen vom Torsionswinkel β und den Bindungswinkeln ϵ (Modell-Rechnung): für R wurde eine Punktmasse von 14 Atomgewichtseinheiten (CH_2) gewählt.

Ein Vergleich der beobachteten Frequenzen des 1,3-Cycloheptadiens (siehe Tabelle 1) mit diesen Ergebnissen zeigt, daß eine planare *s-cis*-Konformation ($\beta=0^\circ$) wie in Abb. 2a vorliegt, wobei der Bindungswinkel ϵ größer als 120° ist. Dieses Resultat widerspricht der ^1H -NMR-Untersuchung von Crews^[4], die eine verdrehte Anordnung (vgl. Abb. 2b) nahelegt. Es wird aber durch die vollständige Analyse der Schwingungsspektren^[3], die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen^[5] und die UV-Spektren^[6, 7] bestätigt.

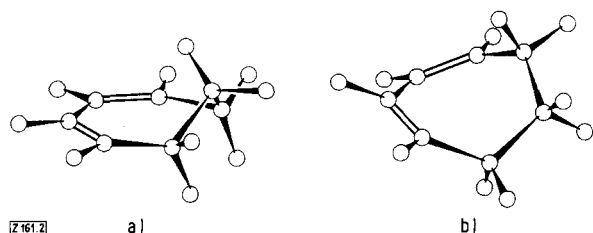


Abb. 2. a) Planare *s-cis*- ($\beta=0^\circ$) und b) verdrehte Anordnung ($\beta \approx 48^\circ$) der Doppelbindungen im 1,3-Cycloheptadien.

Für 1,3-Cyclooctadien ergibt sich aus den Frequenzen von ν_s und ν_a und ihrer geringen Differenz (vgl. Tabelle 1), daß das π -System stark verdreht sein muß. Diese Aussage wird durch andere Strukturuntersuchungen^[2, 7, 8] gestützt. Darüber hinaus ergibt eine genauere Untersuchung der Schwingungsspektren und ihrer Temperaturabhängigkeit, daß 1,3-Cyclooctadien bei Raumtemperatur als Gleichgewicht zweier verschieden stark verdrehter Konformerer vorliegt^[3].

Wie diese Beispiele zeigen, ist die Ermittlung der Konformation konjugierter Diene mit Hilfe der Schwingungsfrequenzen möglich. Voraussetzung ist allerdings eine sichere Zuordnung für ν_s und ν_a : Die Gleichtakt-Schwingung ν_s zeigt meist eine sehr starke Raman-Bande und eine IR-Bande mittlerer bis sehr geringer Intensität. Die Gegentakt-Schwingung ν_a ist dagegen im Raman-Spektrum meist sehr schwach, während sie im IR-Spektrum eine Bande mittlerer bis geringer Intensität aufweist, die stärker als die Bande von ν_s sein kann. Die genaue Zuordnung von ν_a kann gelegentlich durch das Auftre-

ten von Ober- und Kombinationstönen im Bereich 1500 bis 1700 cm^{-1} erschwert sein.

Eingegangen am 13. November 1974,
ergänzt am 3. Februar 1975 [Z 161]

CAS-Registry-Nummern:

1,3-Butadien: 106-99-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4 / 1,3-Cycloheptadien: 4054-38-0 / 1,3-Cyclooctadien: 1700-10-3.

- [1] V. T. Aleksanyan u. E. V. Sobolev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 150, 1062 (1963).
- [2] A. Ansmann, Dissertation, Universität Dortmund 1974.
- [3] A. Ansmann u. B. Schrader, noch unveröffentlicht.
- [4] P. Crews, Chem. Commun. 1971, 583.
- [5] J. F. Chiang u. S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 88, 420 (1966); K. Hagen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 26, 3643 (1972).
- [6] E. Pesch u. S. L. Friess, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5756 (1950); K. Hafner u. W. Rellensmann, Chem. Ber. 95, 2567 (1962).
- [7] E. A. Braude, Chem. Ind. (London) 1954, 1557.
- [8] E. Merkel, Z. Elektrochem. 63, 373 (1959); C. Y. Chen, R. J. W. Le Fevre u. K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc. 1965, 553; M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 24, 2285 (1970).

Das Einschleiben eines Kohlenstoffatoms in olefinische Doppelbindungen: Aufbau von Fluor-dienen und Fluoralkenen^[**]

Von Manfred Schlosser, Bojana Spahić, Claudio Tarchini und Le Van Chau^[*]

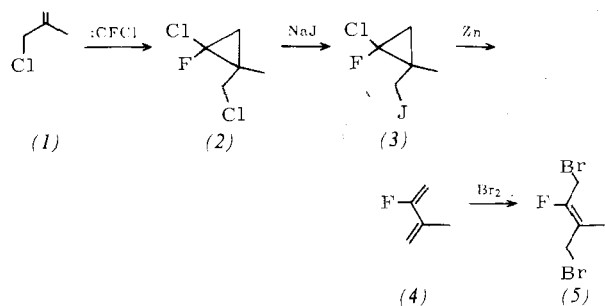
Der kettenverlängernde Einbau von carbenoidem Kohlenstoff in CH-, CCl- oder SiH-Bindungen ist seit langem bekannt^[1]. Gleichartige Einschubreaktionen in CC-Einfachbindungen gelingen höchstens in Ausnahmefällen^[2]. CC-Doppelbindungen bieten wieder bessere Möglichkeiten, sofern man den Umweg einer Cycloaddition/Eliminierung-Folge einschlägt. So etwa lassen sich Olefine über *gem*-Dihalogenocyclopropane und deren reduzierende Öffnung zu Allenen aufstocken^[1, 3]. Die Cyclopropan-Zwischenstufen können ferner zu Allylalkohol-Derivaten solvolysiert werden^[4, 5], oder sie vermögen – vorausgesetzt, es sind Alkylsubstituenten vorhanden – durch baseinduzierte, ringsprengende 1,4-Dehydrohalogenierung in Halogen-diene überzugehen^[6]. Die letzte Umwandlungsart erfordert jedoch drastische Reaktionsbedingungen und verläuft uneinheitlich, sofern – wie üblich – verschiedenartige Wasserstoffatome zur Abspaltung verfügbar sind. Diese Nachteile entfallen, wenn man im 1,4-Eliminierungsschritt Halogen statt Halogenwasserstoff ablöst. Wir erläutern dies am Beispiel einer neuen Darstellungsmethode von Fluordienen und Fluoralkenen.

2-Methyl-allylchlorid (1) kann mit Dichlorfluormethan und 80proz. Kalilauge im Zweiphasensystem ohne nennenswerte Hydrolyse in 1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2-methylcyclopropan (2) übergeführt werden. Der makrocyclische Polyäther „Dicyclohex-18-crown-6“ (2,5,8,15,18,21-Hexaoxa-tricyclo[20.4.0.0^{9,14}]hexacosan) ist als Phasenvermittler den üblicherweise verwendeten Ammoniumsalzen^[7, 8] deutlich überlegen^[9]. Nach Finkelstein-Austausch des Chlors in der Seitenkette gegen Jod [(2) → (3)]^[10] bewirkt die Behandlung mit Zink 1,4-Eliminierung und Ringöffnung. Die Ringöffnung folgt Grobs Fragmentierungsschema. Es entsteht praktisch quantitativ das – bislang unzulänglich bekannte^[11] – 3-Fluorisopren

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dipl.-Chem. B. Spahić, Dipl.-Chem. C. Tarchini und Dr. Le Van Chau
Institut de Chimie Organique de l'Université
CH-1005 Lausanne, Rue de la Barre 2 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.593.71 und 2.0530.73) und von der Hoechst AG unterstützt.

(2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien) (4). Anlagerung von Brom führt zu (Z)-1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-buten (5). Es sollte sich als Baustein in geplanten Fluorterpen-Synthesen eignen.



Weitere Beispiele belegen die Verallgemeinerungsfähigkeit der beschriebenen Reaktionsfolge: 3-Fluor-4-methyl-1,3-pentadien und 3-Fluor-2,4-dimethyl-1,3-pentadien (Gesamtausbeute 75 bzw. 54 %). Alle genannten Fluordiene polymerisieren bei Raumtemperatur^[13].

1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2-methyl-cyclopropan (2)

Ein zylindrisches Reaktionsgefäß wurde in ein Eisbad getaucht und durch einen seitlichen Ansatz mit 200 ml 80proz. Kalilauge, 27 g (0.3 mol) (1) und 50 g (ungefähr 30 ml) Dichlorfluormethan, allesamt vorgekühlt, sowie 1.1 g (3 mmol) „Dicyclohex-18-crown-6“ beschickt. Ein Vibromischer war so angebracht, daß seine Scheibe gerade die Phasengrenze berührte. Der mittlere Teil seines Schaftes war von einem – oben auf das Reaktionsgefäß aufgesetzten, von einer Kühlflüssigkeit (Methanol, –30°C) durchströmten – Liebig-Kühler umschlossen, den er am oberen Ende durch eine gut dichtende Gummimanschette verließ. Nach 30–60 min Vibromischen war die Umsetzung beendet. Nach Ausschütteln mit Äther (3 × 50 ml), Waschen der Ätherphase mit Wasser (3 × 50 ml) und Trocknen mit CaSO₄ erhielt man bei der Destillation 33 g (70%) reines (2)^[12]; K_p = 55–56°C/35 Torr.

1-Chlor-1-fluor-2-jodmethyl-2-methyl-cyclopropan (3)

Eine Lösung von 15.6 g (0.1 mol) (2) und 15.0 g (0.1 mol) Natriumjodid in 100 ml Aceton ließ man 24 h unter Rückfluß sieden. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt und in Äther (3 × 50 ml) aufgenommen. Gründliches Schütteln mit 20 ml gesättigter Thiosulfat-Lösung entfarbte die Lösung, die dann gewaschen (2 × 50 ml Wasser), getrocknet und destilliert wurde. Im Siedebereich 86–88°C/30 Torr gingen 21.1 g (85%) (3)^[12] über.

2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien (4)

7.4 g (30 mmol) (3) wurden in 40 ml Propanol gelöst, mit 10 ml Wasser versetzt und auf 2.1 g (33 mmol) Zink-Pulver (vorher mit 5proz. Salzsäure digeriert, abgenutscht, gewaschen) gegossen. Mit einem Magnetrührer wurde anfänglich langsam, später rascher gerührt. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung, und es entwich ein Produkt, das in einem leichten N₂-Strom fortgetrieben und in einer Intensivkühlfalle bei –78°C aufgefangen wurde. Nach ungefähr 20 min flaute die Reaktion ab, und sie mußte durch gelindes Heizen (Wasserbad, 60°C) zu Ende geführt werden. Das Kondensat (Ausb. 98%) wurde unter N₂ (aber nicht mehr im Gasstrom) in einen Kolben überdestilliert; K_p ≈ 26°C. Laut Gaschromatographie war (4) völlig rein. Mit einer äquivalenten Menge Maleinsäureanhydrid setzte es sich in 24 h bei 50°C quantitativ zum Diels/Alder-Addukt um; F_p = 42–43°C (Äther).

(Z)-1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-buten (5)

Eine Lösung von 2.6 g (30 mmol) (4) in 10 ml Dichlormethan, in die man bei –78°C 4.8 g (30 mmol) Brom einpipettiert hatte, durfte während 1 h 25°C erreichen. Bei der Destillation erhielt man 4.65 g (63%) einer farblosen Flüssigkeit; K_p = 64–65°C/3 Torr. Laut Gaschromatographie bestand das Produkt anfangs aus >90% (5), veränderte sich jedoch langsam durch Isomerisierung und möglicherweise auch HBr-Abspaltung.

Eingegangen am 5. Dezember 1974 [Z 162]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 563-47-3 / (2): 40841-57-4 / (3): 54699-04-6 / (4): 338-68-1 / (5): 54699-05-7 / Dichlorfluormethan: 75-43-4 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6.

[1] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue. Verlag Chemie, Weinheim 1969; Carbene Chemistry, 2. Aufl. Academic Press, New York 1971.

[2] Abgesehen von intramolekularen Einschleibungen in β,γ-benachbarte CC-Bindungen (= 1,2-Wanderung einer Alkyl-Gruppe, ggf. unter Ringverweiterung!) beobachtete man bislang nur in einem einzigen Fall das Eindringen eines Carbens in eine CC-Einfachbindung: photochemisch erzeugtes Methylen vereinigt sich mit Bicyclobutan in 1%, Ausb. zu Bicyclo[1.1.1]pentan (K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler u. J. Lavanish, Tetrahedron 21, 2749 (1965)).

[3] W. v. E. Doering u. P. LaFlamme, Tetrahedron 2, 75 (1958).

[4] P. S. Skell u. S. R. Sandler, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2024 (1958).

[5] Le Van Chau u. M. Schlosser, Synthesis 1974, 115; dort weitere Lit.

[6] P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, M. Flügge, F. Nerdel u. J. Buddrus, Chem. Ber. 101, 1303 (1968).

[7] J. Donckx, Synthesis 1973, 441.

[8] E. V. Dehmlo, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 170 (1974).

[9] Vgl. auch R. A. Moss u. F. G. Pilikiewicz, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5632 (1974); D. Landini, F. Montanari u. F. M. Pirisi, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 879; M. Mqkosza u. M. Ludwikow, Angew. Chem. 86, 744 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 665 (1974). – Die polnischen Autoren und teilweise auch die italienischen – arbeiteten eigenartigerweise mit Natriumhydroxid als Base, obwohl der verwendete 18gliedrige Polyäther weit selektiver Kalium-Ionen zu binden vermag.

[10] Einfacher ist es, die Jod-Verbindung (3) in situ weiter umzusetzen: es genügt, Zink in Gegenwart von Natriumjodid auf (2) einwirken zu lassen.

[11] D. D. Coffman u. L. F. Salisbury, US-Pat. 2451612 (1948). Du Pont; Chem. Abstr. 49, 2218e (1949).

[12] Liegt als syn/anti-Gemisch vor.

Alle beschriebenen Substanzen sind durch Elementaranalysen und Spektren abgesichert.

Ein neuer Weg zu di- und trisubstituierten Epoxiden^[1]

Von Willy Dumont und Alain Krief^[*]

Wir berichten über eine Synthese von Epoxiden (8), die von den Carbonylverbindungen (1) und (4) ausgeht und von der Spaltung einer C–Se-Bindung Gebrauch macht.

Kürzlich^[2] gelang uns die Synthese einiger β-Hydroxyalkylphenylselenide vom Typ (5) durch Reaktion der Selenoacetale (2) mit n-Butyllithium und Abfangen der Carbanionen (3) mit Carbonylverbindungen (4)^[3,4].

Wir fanden jetzt, daß β-Hydroxyalkylphenylselenide (5), R¹ = H, R² = H, Alkyl, bei der Behandlung mit Methyljodid in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat^[6] leicht in β-Hydroxyalkylselenoniumsalze (6) übergehen; die rohen Salze (6) ergeben mit Basen (Kalium-tert.-butanolat in DMSO) das

[*] Dr. W. Dumont und Prof. Dr. A. Krief^[**]

Department de Chimie, Facultés Universitaires de Namur
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[**] Vom CNRS (Frankreich) beurlaubt.