

# **Difluorcarben-Reaktionen des Bis(trifluormethyl)cadmiums: Synthese von partiell fluorierten organischen Verbindungen**

Vom Fachbereich Chemie der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal zur  
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -  
genehmigte

Inaugural-Dissertation

von

**Ralf Haiges**  
aus Bönningheim

Wuppertal 2000

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 1997 bis August 2000 im Fachbereich Naturwissenschaften II, Anorganische Chemie, der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Eujen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. R. Eujen gilt mein besonderer Dank für seine jederzeit gewährte Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer danke ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. G. Mloston (Universität Lodz, Polen) danke ich für die Bereitstellung von Chemikalien.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren danke ich Frau I. Polanz, Frau E. Smets für die Messung von Massenspektren sowie Herrn R. Radon für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Anorganische Chemie danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Eujen

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Altenbach

Eingereicht am 25.08.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2000

## Abstract

The aim of this thesis was (a) to explore the synthetic potential of the recently available, donor-free bis(trifluoromethyl)cadmium,  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ , as a low-temperature source for the generation of difluorocarbene,  $\text{CF}_2$ , (b) to synthesize a variety of difluorocyclopropanes, (c) to examine possibilities for the controlled stereospecific addition of  $\text{CF}_2$  to multiple bond systems or its insertion into acidic X-H bonds, and (d) to investigate the reactivity of selected difluorocyclopropanes.

While the reactivity is reduced by donor molecules,  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  is extremely reactive in non-coordinating solvents and evolves  $\text{CF}_2$  well below  $0^\circ\text{C}$ . In the presence of electron-rich alkenes or alkynes, cyclopropanes or cyclopropenes, respectively, are formed in high yields, while dimerization of  $\text{CF}_2$  is preferred with electron-poor systems such as allyl bromide. The kinetically controlled addition of  $\text{CF}_2$  to sterically hindered double bonds such as carenes proceeds stereospecifically. High diastereospecificity is achieved upon addition of  $\text{CF}_2$  to chiral  $\alpha,\beta$ -unsaturated acetals which are derived from aldehydes and chiral tartrates. For this reaction, an alternative "one-pot" synthesis was developed replacing the dangerous  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  by diethylcadmium and  $\text{CF}_3\text{I}$ . Low-temperature NMR investigations indicated that  $\text{CF}_3\text{CdEt}$  is the active  $\text{CF}_2$  source in this case.

Oxiranes are converted by  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  to the corresponding difluorocyclopropanes by desoxygenation followed by re-addition of  $\text{CF}_2$ .

The controlled thermal decomposition of  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  in the presence of alcohols or carboxylic acids allows the preparation of difluoromethyl ethers or esters, respectively - the yields depending on the acidity of the respective OH function.

While 1,1-difluoromethylbenzene derivatives are obtained from  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  with aromatic aldehydes, *gem*-(difluoromethyl)fluoroalkanes are the major products of the reaction with aliphatic aldehydes. Corresponding conversions are found with ketones. The mechanism of the reactions is discussed. In case of aliphatic ketones, elimination of HF followed by addition of  $\text{CF}_2$  also provides 1,1,2-trifluoro- and 1,1-difluoro-2-(difluoromethoxy)cyclopropanes in moderate amounts.

With sterically crowded cycloaliphatic thioketones, both formation of difluorothiiranes and of 2,2-difluoro-1,3-dithiacyclopentanes are observed, the latter being formed by addition of  $\text{CF}_2$  to the CS double bond followed by addition of a second thioketone molecule and cyclization. Aromatic thioketones are converted to 1,1,2,2-tetrafluorocyclopropanes by desulfurization and addition of a second  $\text{CF}_2$  moiety.

The stereospecific opening of the three membered ring of 2-alkoxymethyl-1,1-difluoro-3-phenylcyclopropanes is possible with strong acids such as hydrobromic or perchloric acid. Similarly, 4-chloro-3,3-difluoro-4-phenyl-1-butenes are obtained by reaction of these cyclopropanes with  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ , or  $\text{SbCl}_5$  while the corresponding iodo derivatives are accessible by reaction with  $\text{Me}_3\text{SiI}$ .

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeines .....	1
1.2	Elektronische Eigenschaften von Difluorcarben .....	2
1.3	Reaktionen des Difluorcarbena.....	3
1.3.1	Additionsreaktionen.....	4
1.3.2	Insertionsreaktionen.....	6
1.3.3	Abstraktionsreaktionen .....	7
1.4	Eigenschaften von Bis(trifluormethyl)cadmium .....	7
1.5	Themenstellung.....	9
<b>2.</b>	<b>Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine.....</b>	<b>11</b>
2.1	NMR-Spektren der Difluorcyclopropane und Difluorcyclopropene .....	18
<b>3.</b>	<b>Transformation von Oxiranen in Difluorcyclopropane.....</b>	<b>21</b>
<b>4.</b>	<b>Asymmetrische Difluorcyclopropanierung .....</b>	<b>24</b>
4.1	Asymmetrische Difluorcyclopropanierung nach <i>Yamamoto</i> .....	24
4.1.1	Mechanistische Untersuchungen zur Difluorcyclopropanierung mittels CdEt <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> I.....	29
4.1.2	Untersuchungen zur Abspaltung des chiralen <i>Auxiliars</i> .....	32
4.2	NMR-Spektren der 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane .....	33
4.3	Massenspektren der 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane .....	35
4.4	Difluorcyclopropanierung von Propen-3-ol-Derivaten .....	37
4.5	NMR-Spektren der (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate .....	45
4.6	Massenspektren der (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate .....	47
<b>5.</b>	<b>Darstellung von Difluormethylethern.....</b>	<b>53</b>
<b>6.</b>	<b>Darstellung von Difluormethylestern .....</b>	<b>57</b>
<b>7.</b>	<b>Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen.....</b>	<b>63</b>
7.1	Untersuchungen zur Komplexierung von Bis(trifluormethyl)cadmium durch Carbonyl-Verbindungen .....	65
7.2	Reaktion mit Aldehyden .....	67
7.3	Reaktion mit Ketonen .....	69
7.4	Mechanismus der Umsetzungen .....	72

---

7.5	Reaktion mit Thioketonen .....	75
7.6	NMR-Spektren der Reaktionsprodukte .....	78
<b>8.</b>	<b>Reaktionen der Difluorcyclopropane.....</b>	<b>80</b>
8.1	Reaktionen von <i>gem</i> -Difluorcyclopropylcarbinol-Derivaten mit Halogenwasserstoffsäuren .....	82
8.2	Reaktionen von <i>gem</i> -Difluorcyclopropylcarbinol-Derivaten mit anorganischen Halogeniden .....	85
8.3	Reaktionen von <i>gem</i> -Difluorcyclopropyl-1,3-dioxolanen .....	88
8.4	NMR-Spektren der Reaktionsprodukte .....	93
<b>9.</b>	<b>NMR-spektroskopische Daten.....</b>	<b>97</b>
9.1	Einfache Difluorcyclopropane .....	97
9.2	Fluorierte Alkene .....	107
9.3	Ungesättigte Acetale .....	108
9.4	(2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane .....	112
9.5	Cinnamyl-, $\alpha$ -Methylcinnamyl- und Crotyl-Derivate .....	122
9.6	(2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate .....	126
9.7	Difluormethylether und -thioether .....	137
9.8	Difluormethylester .....	141
9.9	Produkte der Carbonyl-Verbindungen .....	144
9.10	Produkte der Thioketone .....	155
9.11	Produkte der Ringöffnung .....	157
<b>10.</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>169</b>
10.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Charakterisierungen .....	169
10.2	Darstellung von Bis(trifluormethyl)cadmium .....	170
10.3	Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine .....	170
10.4	Transformation von Oxiranen in <i>gem</i> -Difluorcyclopropane .....	174
10.5	Asymmetrische Difluorcyclopropanierung .....	175
10.5.1	Asymmetrische Difluorcyclopropanierung nach <i>Yamamoto</i> .....	175
10.5.2	Difluorcyclopropanierung von Propen-3-ol-Derivaten .....	178
10.6	Difluormethylether .....	181
10.7	Difluormethylester .....	183
10.8	Reaktion mit Carbonyl-Verbindungen .....	185
10.9	Reaktionen der Difluorcyclopropane .....	189
<b>11.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>197</b>
<b>Anhang</b>		
A.	Verzeichnis der Abkürzungen .....	200
B.	Literaturverzeichnis .....	202

---

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Allgemeines

Die grundsätzliche Bedeutung von fluorierten organischen Verbindungen ergibt sich aus der formalen Analogie und Austauschbarkeit von Wasserstoff und Fluor sowie auch der Hydroxyfunktion und Fluor. Bei sterisch ähnlichen Verhältnissen kann eine Fluor-Substitution über den starken induktiven Effekt die Reaktivität benachbarter Reaktionszentren, die Polarität der Moleküle oder auch die für den Wirkstofftransport *in vivo* bedeutsame Lipophilie deutlich beeinflussen [1 - 3]. Insbesondere in jüngster Zeit haben infolgedessen Organofluorverbindungen im medizinischen Bereich Eingang gefunden, sei es als antivirale Agenzien (z. B. Nucleoside wie Fluor-iod-aracytosin), Cytostatika (z. B. F-Uracil), als Antibiotika (z. B. Ciprofloxacin, Fleroxacin), Neuroleptika (z. B. Trifluoperazin, Fluphenazin), Tranquillantien (z. B. Flunitrazepam) oder Analgetika (z. B. Flupirtin, Diflunisal). Zusätzlich fand das Element Fluor auch Einzug in den Bereich der Insektizide (z. B. Diflubenzuron), Herbizide (z. B. Triflualin) oder Fungizide (z. B. Tolyfluanid, Euparen) [2, 4]. Zunehmende Bedeutung gewinnt das Element Fluor auch aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit in der NMR-Spektroskopie als Marker für die Aufklärung von Stoffwechselfvorgängen.

Über die spezifische Rolle des Fluors in Wirkstoffen ist aufgrund fehlender Systematik nur wenig bekannt, was insbesondere an den experimentellen Schwierigkeiten bei einem gezielten Einbau von Fluor in organische Moleküle liegt. Ein wichtiger Aspekt ist demzufolge die Entwicklung von Fluorierungsmethoden, wobei der Einführung von partiell fluorierten funktionellen Gruppen in organische Moleküle eine Schlüsselrolle zugeschrieben werden kann [5]. Da direkte oder indirekte Fluorierungen bei relativ komplexen organischen Systemen meist ausscheiden, sind gerade organometallische Reagenzien zur nucleophilen Übertragung von partiell fluorierten Gruppen in Betracht zu ziehen. Klassische magnesium- oder lithiumorganische Verbindungen des Typs  $\text{RMgX}$  bzw.  $\text{RLi}$ , in denen die zu übertragende Gruppe anionischen Charakter aufweist, stehen jedoch nicht für perfluorierte Reste  $\text{R}_f$  zur Verfügung bzw. zeichnen sich durch ihre Instabilität aus [6], so dass nur weniger elektropositive Metalle eingesetzt werden können. Zur Übertragung von perfluorierten Gruppen  $\text{R}_f$  mittels organometallischer Reagenzien sind bislang mehrere Verfahren ausgearbeitet worden, wobei den  $\text{CF}_3$ -Derivaten der 2. Nebengruppe (Zink, Cadmium, Quecksilber) eine herausragende Bedeutung zukommt [6, 7].

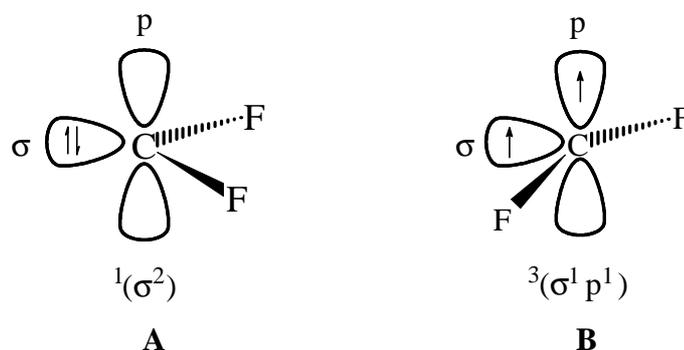
Für die Synthese geminaler Difluorcyclopropane durch Addition von Difluorcarben an Alkene stehen mehrere Reagenzien zur Verfügung [8], u. a. Phenyl(trifluormethyl)-quecksilber, *Seyferth's* Reagenz [9], und (Bromdifluormethyl)triphenylphosphoniumbromid,

*Burton's* Reagenz [10]. Auch die durch Donoren stabilisierte Verbindungen Bis(trifluor-methyl)zink und -cadmium wurden als Difluorcarbengeneratoren eingesetzt [11].

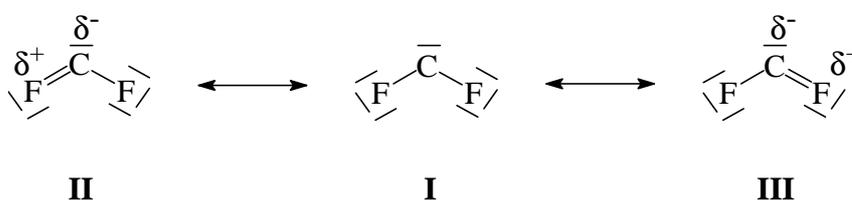
In Bezug auf Wirkstoff-Synthesen ist die stereochemisch kontrollierte Fluorierung von Bedeutung. Für asymmetrische Synthesen sind Organometall-Verbindungen aufgrund steuerbarer Wechselwirkungen zwischen Metallzentren und Donorfunktionen eines chiralen Substrats prädestiniert. Nennenswert ist aus dem Bereich der Carben-Reaktionen die asymmetrische Cyclopropanierung nach der *Furukawa*-Variante [12] der *Simmons-Smith*-Reaktion [13]. Das für asymmetrische Cyclopropanierungen entwickelte Syntheserepertoire [14] konnte bislang nicht auf geminale Difluorcyclopropane übertragen werden, da ein geeignetes Difluorcarbenoid nicht zur Verfügung stand. Das nun in präparativem Maßstab zugängliche donorfremie  $(CF_3)_2Cd$  besitzt freie, stark Lewis-acide Koordinationsstellen und eröffnet damit die Möglichkeit einer Difluorcyclopropanierung unter asymmetrischer Induktion [15].

## 1.2 Elektronische Eigenschaften von Difluorcarben

Wie alle Carbene besitzt Difluorcarben zwei mögliche Spinzustände [16], den Singulettzustand **A** und den Triplettzustand **B**.



Im Gegensatz zum Methylen, welches einen Triplett-Grundzustand aufweist, wird im Difluorcarben der Singulettzustand als elektronischer Grundzustand stabilisiert, wobei die Singulett-Triplett-Energiedifferenz  $-186.2$  kJ/mol [17] beträgt. Dagegen liegt im Methylen der Triplettzustand um  $37.9$  kJ/mol [18] unter dem Singulettzustand. Als wesentlicher Beitrag zur elektronischen Stabilisierung von **A** wird die Fähigkeit der Fluor-Atome, Elektronendichte in das leere p-Orbital am zentralen Kohlenstoff-Atom einzubringen, angesehen, was durch die Resonanzstrukturen **I** bis **III** verdeutlicht werden kann.



Im energetisch niedrigsten Singulettzustand ( $\sigma^2$ -Konfiguration) besitzt Difluorcarben eine gewinkelte Struktur; durch Analyse der Absorptionsbande bei 254 nm wurde der FCF-Bindungswinkel zu  $104.8^\circ$  und die C-F-Bindungslänge zu 130 pm bestimmt [19]. Die zwei freien Elektronen sind im nichtbindenden  $\sigma$ -Orbital lokalisiert, während das dazu senkrecht stehende p-Orbital unbesetzt ist, was in erster Näherung einem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atom entspricht. Das Carben weist somit ambifunktionale Eigenschaften auf, d. h. es kann sowohl als Elektrophil als auch als Nucleophil reagieren.

Im energetisch niedrigst liegenden Triplettzustand ( $\sigma^1p^1$ -Konfiguration) liegt ebenfalls eine gewinkelte Struktur mit einem FCF-Bindungswinkel von  $117.8^\circ$  und einer C-F-Bindungslänge von 131.1 pm vor [20]. Der Bindungswinkel im angeregten Zustand ist damit deutlich größer als im Grundzustand. Dies stimmt mit Berechnungen überein, nach denen der Bindungswinkel mit steigendem Diradikalcharakter zunimmt [21].

### 1.3 Reaktionen des Difluorcarbena

Singulett-Difluorcarben ist bedeutend weniger reaktiv als Methylen im Triplett-Grundzustand. Beispielsweise erfolgt in der Gasphase bei  $120^\circ\text{C}$  mit  $\text{BF}_3$ , CO,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{CF}_3\text{I}$  keine Reaktion [22, 23].

Im Triplettzustand, der eine Lebensdauer von nicht größer als  $10^{-6}$  s aufweist, ist Difluorcarben wesentlich reaktiver [24].

Die empirisch gefundenen *Skell*-Regeln beschreiben die Unterschiede im Reaktionsverhalten von Singulett- und Triplett-Carbenen [25]:

1. Singulett-Carbene addieren stereospezifisch an Olefine, dagegen geht die Stereochemie des Alkens bei der Addition eines Triplett-Carbena verloren.
2. Triplett-Carbene reagieren mit 1,3-Dienen rascher als mit Olefinen.
3. Singulett-Carbene reagieren mit C-H-Bindungen unter Insertion, Triplett-Carbene unter Abstraktion.

Die Reaktivität und Selektivität eines Carbena  $\text{R}^1\text{-C-R}^2$  hängt jedoch neben seinem Spinzustand in entscheidendem Maße von der Natur der Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  ab. Allgemein wird angenommen, dass ein Carben um so selektiver ist, je geringer seine Reaktivität ist. Die Reaktivität sollte daher mit abnehmender Selektivität steigen. Zur quantitativen Charakterisierung der Reaktivität von Carbenen können die Geschwindigkeitskonstanten der 1,2-Addition an substituierte Olefine herangezogen werden. Für einige ausgewählte Carbene ergibt sich dabei unter standardisierten Bedingungen folgende Reaktivitätsabstufung [16]:



Die Erklärung für diese Abstufung ist in einer zunehmenden Resonanzstabilisierung der Carbene zu sehen, die zur Erhöhung der Elektronendichte im leeren p-Orbital führt.

Trotz dieser Resonanzstabilisierung muss  $\text{CF}_2$  als elektrophiles Carben angesehen werden.

---

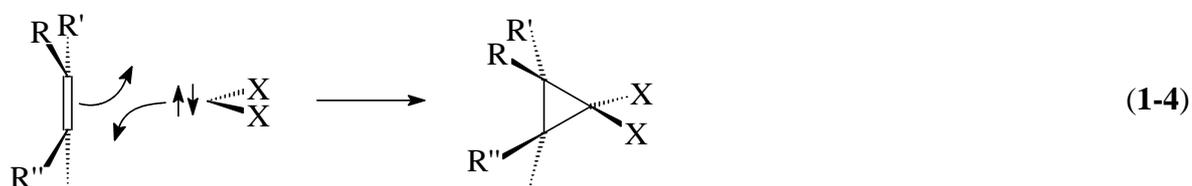
Wird Difluorcarben in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner erzeugt, erfolgt Dimerisierung zu Tetrafluorethen, Trimerisierung zu Hexafluorocyclopropan und in geringem Umfang Polymerisierung zu  $(CF_2)_x$ . Das Verhältnis der möglichen Produkte hängt dabei unter anderem von der Geschwindigkeit der  $CF_2$ -Bildung ab. Während bei einer geringen Bildungsrate vorwiegend *c*- $C_3F_6$  entsteht, wird bei einer hohen Rate hauptsächlich  $C_2F_4$  gebildet [22].

### 1.3.1 Additionsreaktionen

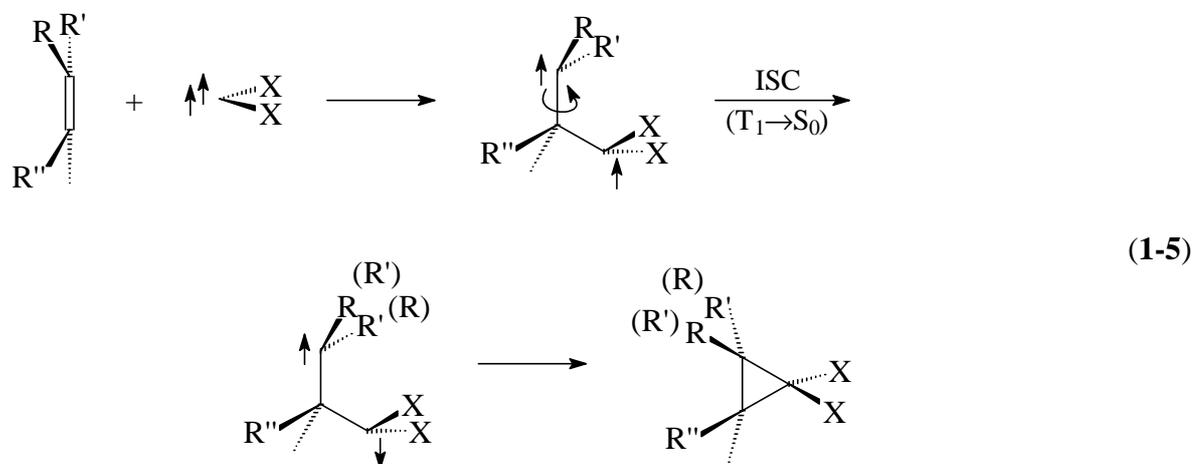
Eine der am besten untersuchten Carben-Reaktionen ist die 1,2-Addition an C,C-Mehrfachbindungen unter Ausbildung eines Cyclopropan. Diese Reaktionen wurden vielfach als Nachweis für die Bildung von Difluorcarben genutzt [26, 27].



In Übereinstimmung mit den *Wigner-Wittmer*-Regeln erfolgt die *cis*-Addition [28] von Singulett-Carbenen konzertiert über einen elektrophilen Angriff, in dem das unbesetzte LUMO des Carbens mit dem HOMO der Olefin-Komponente wechselwirkt [29].

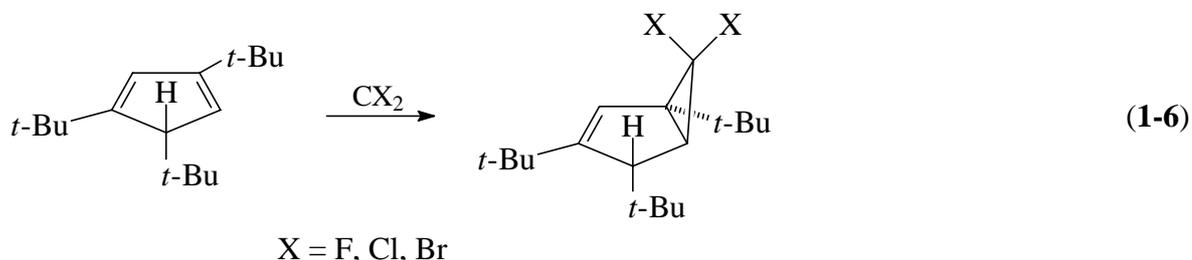


Demgegenüber wird bei der Addition eines Triplett-Carbens ein biradikalischer Übergangszustand eingenommen, dessen Lebensdauer so groß ist, dass die stereochemische Integrität des Alkens (*E*- oder *Z*-Konfiguration) vor Ausbildung des Cyclopropan verloren geht [30].

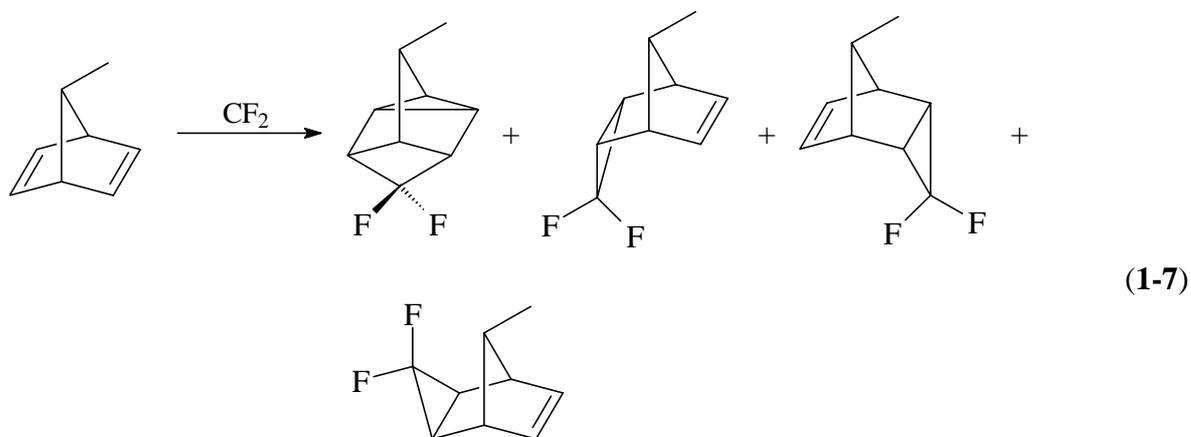


Die Aktivierungsenergie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclopropanierung (*Hammond*-Postulat [31]) ist in entscheidender Weise von der Natur des Carbens sowie der des Alkens abhängig. Bei gegebener Olefin-Komponente reagieren elektrophile Carbene, wie  $\text{CF}_2$  oder  $\text{CCl}_2$ , schneller als nucleophile Carbene, wie  $\text{C}(\text{OH})_2$ , da diese über tiefer liegende LUMO's verfügen. Demgegenüber erhöht ein Donorsubstituent am Alken dessen HOMO-Energie und damit auch dessen Nucleophilie. Die Cyclopropanierung eines Alkens mit elektronenspendenden Substituenten durch ein gegebenes elektrophiles Carben, wie  $\text{CF}_2$ , verläuft daher schneller als die eines Alkens mit elektronenziehenden Substituenten. So wurde beispielsweise berechnet, dass die Aktivierungsenergie für die Difluorcyclopropanierung von Propen um etwa 5.4 kJ/mol geringer ist als die der  $\text{CF}_2$ -Ethen-Reaktion [29].

Neben elektronischen Effekten bei der Addition von  $\text{CF}_2$  an Doppelbindungssysteme wurden bei cyclischen Doppelbindungssystemen teilweise auch sterische Einflüsse beobachtet. Beispielsweise wird bei der Cyclopropanierung von 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien ausschließlich das Produkt mit *trans*-ständigem Cyclopropanring gebildet [32].

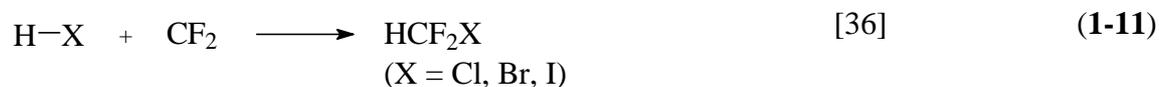


Ebenso wurde bei der Reaktion von 7-Methyl-2,5-norbornadien mit Difluorcarben neben dem *homo*-1,4-Addukt und den beiden *endo*-1,2-Addukten lediglich ein *exo*-1,2-Produkt erhalten [33].



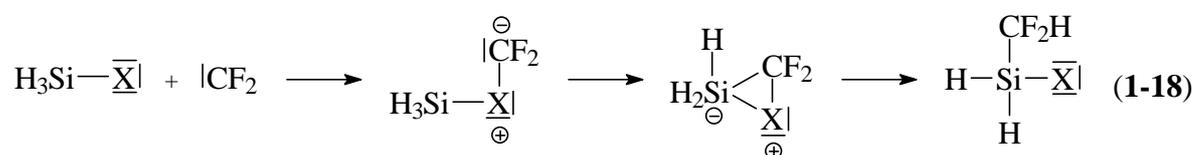
### 1.3.2 Insertionsreaktionen

Von Difluorcarben sind eine Reihe von Insertionsreaktionen in  $\sigma$ -Bindungen bekannt. Im folgenden soll ein kurzer Überblick gegeben werden:





Es wird angenommen, dass die  $\text{CF}_2$ -Insertion bei Elementhalogeniden durch einen elektrophilen Angriff des Carbens an einem Halogenatom unter Ausbildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes eingeleitet wird, gefolgt von einem nucleophilen Angriff des Carbens am Zentralatom [41].



### 1.3.3 Abstraktionsreaktionen

Es sind nur wenige Reaktionen bekannt, in denen Difluorcarben als Reduktionsmittel wirkt. Bei der Umsetzung von  $\text{CF}_2$  mit  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$  oder  $\text{UF}_6$  in der Gasphase bei  $100^\circ\text{C}$  werden  $\text{CF}_4$  und reduzierte Metallfluoride gefunden [42], aus  $\text{POF}_3$  wird  $\text{PF}_3$  und  $\text{PF}_5$  erhalten [23].

## 1.4 Eigenschaften von Bis(trifluormethyl)cadmium

Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich donorfreies Bis(trifluormethyl)cadmium,  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ , als Difluorcarbenquelle eingesetzt wurde, soll an dieser Stelle kurz auf dessen Eigenschaften eingegangen werden.

Bis(trifluormethyl)cadmium,  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ , konnte erstmals durch Reaktion von  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  mit  $\text{CdMe}_2$  in einem Donor-Lösungsmittel  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [43]. Später gelang die Isolierung der Verbindung als Lewis-Base-Addukt mit Glyme, Diglyme, Pyridin oder THF durch Umsetzung von  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  mit  $\text{CdMe}_2$  mit der entsprechenden Lewis-Base als Lösungsmittel [11, 44].



D = Glyme, Diglyme, 2 Pyridin, 2 THF

Ein wesentlich einfacherer Zugang zu diesem Reagenz ist durch  $\text{CH}_3/\text{CF}_3$ -Gruppenaustausch zwischen  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{CdMe}_2$  in Anwesenheit eines Donor-Lösungsmittels gegeben, worauf diese Verbindung vielseitige Anwendung sowohl als Trifluormethylierungs-Reagenz aber auch als Difluorcarbenquelle [7, 44 - 48] fand.

Die präparative Bedeutung der Verbindung besteht in der Synthese sonst nur schwer zugänglicher Trifluormethyl-Element-Verbindungen. So reagieren  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{GeI}_4$  und  $\text{PI}_3$  mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Glyme bei Raumtemperatur unter Trifluormethylierung in guten Ausbeuten zu  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$  und  $(\text{CF}_3)_3\text{P}$  [11]. Auf der Grundlage des HSAB-Konzeptes [49] wurde ein Mechanismus für die von  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$  durchgeführte Trifluormethylierung vorgeschlagen, welcher auch den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigt [50].

Weiterhin wurden Reaktionen mit Acylhalogeniden durchgeführt, bei denen bereits bei Temperaturen unter  $-78^\circ\text{C}$  Acylfluoride und Difluorcarben entstanden [46].

In den Komplexen der Art  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$  ist das Cadmium-Atom nach allen bislang vorliegenden Untersuchungen tetrakoordiniert. Als stabilisierende Liganden, welche nicht ohne Zersetzung entfernt werden können, werden in der Regel Ether wie zum Beispiel Glyme, Diglyme oder THF, aber auch  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Pyridin oder DMF eingesetzt [51]. Die Lewis-Base-Addukte stellen farblose, kristalline Feststoffe dar, welche bei Raumtemperatur einer langsamen Zersetzung unterliegen, jedoch kurzzeitig bei Raumtemperatur an der Luft gehandhabt werden können. Sie sind mäßig hydrolyseempfindlich.

Donorfreies  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  konnte erstmals durch Cokondensation von Cadmium-Dampf und  $\text{CF}_3$ -Radikalen, welche in einer Mikrowellen-Entladung erzeugt wurden,  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [52, 53]. Ein präparativer Zugang mit quantitativer Ausbeute gelang durch  $\text{C}_2\text{H}_5/\text{CF}_3$ -Gruppenaustausch zwischen  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{CdEt}_2$  [15, 54]. Das donorfreie  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  wird dabei in Form eines weißen Pulvers erhalten, welches sich oberhalb  $-5^\circ\text{C}$  quantitativ unter Difluorcarben-Eliminierung zu  $\text{CdF}_2$  zersetzt.

Der präparative Nutzen des donorfreien Bis(trifluormethyl)cadmium besteht in dessen Eignung als sehr aktive Tieftemperatur-Difluorcarbenquelle [15, 38, 54, 55]. Daneben besitzt es, ähnlich wie in komplexierter Form, trifluormethylierende Eigenschaften.

Von alternativen Methoden zur Difluorcarben-Erzeugung hebt sich dieses Reagenz dadurch ab, dass zum einen sein Zerfall ohne Nebenreaktionen unterhalb von Raumtemperatur ohne Zusatz irgendwelcher Hilfsstoffe im unpolaren Medium erfolgt und zum anderen Steuerungsmöglichkeiten über die Anbindung von Hilfsstoffen, z. B. mit dem Ziel der asymmetrischen Difluorocyclopropanierung, ermöglicht werden.

Pulverförmiges  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  sollte nur unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden, direkte Erwärmung auf Raumtemperatur oder Reaktion mit Luftsauerstoff führen zu heftigen Explosionen. Die Reaktion des stark Lewis-aciden  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  mit Donor-Molekülen führt zu den bereits bekannten Addukten und erfolgt in einigen Fällen stark exotherm.

## 1.5 Themenstellung

Bei einer zunehmenden Zahl von Wirkstoffen, die das Element Fluor enthalten, kommt Reaktionen, welche eine gezielte und selektive Einführung per- oder teilfluorierter Gruppen in organische Moleküle beinhalten, eine fundamentale Bedeutung zu. In der Praxis bereiten derartige Synthesen aufgrund fehlender Reagenzien mit breitem Anwendungsspektrum jedoch nach wie vor erhebliche Schwierigkeiten. Donor-stabilisiertes Bis(trifluormethyl)cadmium ist bislang überwiegend als polarer  $\text{CF}_3$ -Gruppen-Überträger eingesetzt worden [45 - 47, 50]. Über die Einsatzmöglichkeit als Difluorcarbenquelle ist dagegen weniger bekannt [44, 48]. Die Gründe hierfür sind zum einen in der hohen thermischen Stabilität und daher mit dessen drastischen Reaktionsbedingungen, zum anderen in den Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Donor-Lösungsmittels zu finden. Um partiell fluorierte Substanzen über Additions- oder Insertions-Reaktionen des Difluorcarbens zu generieren, scheint daher die Verwendung von donorfreiem Bis(trifluormethyl)cadmium besonders erfolgversprechend, da dieses bereits unter sehr milden Bedingungen Difluorcarben eliminiert. Zudem ist das als einziges Zersetzungsprodukt entstehende Cadmiumfluorid leicht abzutrennen. Ferner kann die Reaktivität bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit abgestufter Donor-Wirkung gesteuert werden. Die freien Koordinationsstellen des  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  erlauben zudem die gezielte Anbindung von Donor-Molekülen, wobei insbesondere chirale Donor-Funktionen interessant sind, da sie eine asymmetrische Difluorocyclopropanierung ermöglichen sollten.

Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, dass elektronenreiche, sterisch wenig beanspruchte isolierte Doppelbindungen im allgemeinen nahezu quantitativ Difluorcarben addieren. Weniger gut untersucht ist die Reaktion mit Heterosystemen wie Ketonen bzw. der Wirkung von Heteroatomen in unmittelbarer Nähe eines Doppelbindungssystems. Direkte Reaktionen mit Ketonen, z. B. auf der Basis von Chinoxalin und Pyrimidin, sind zwar in der Literatur berichtet, können aber aufgrund der grundlegend anderen Reaktionsbedingungen (stark basisch und/oder hohe Temperatur) nicht verglichen werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Heteroatoms und dem elektrophilen Kohlenstoff des Carbens den Reaktionsablauf erheblich beeinflussen bzw. steuern können.

Bei En-Molekülen mit asymmetrischer sterischer Hinderung ist zu erwarten, dass insbesondere unter kinetischer Kontrolle die Addition von Difluorcarben an eine Doppelbindung je nach Effizienz der sterischen Abblockung mehr oder minder stereospezifisch erfolgt. Die Produktanteile einer solchen Reaktion, gegebenenfalls auch das Ausmaß von Nebenreaktionen oder Umlagerungen, können unmittelbar NMR-spektroskopisch erfasst werden.

In früheren Arbeiten wurde mit Erfolg das Konzept eines intramolekularen chiralen *Auxiliars* in Form eines über eine Acetal-Funktion gebundenen Weinsäureesters angewendet, wobei für die Difluorocyclopropanierung *de*-Werte von ca. 85 % ohne weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen erzielt wurden. Primäres Ziel ist hier zunächst die Optimierung der diastereoselektiven Difluorocyclopropanierung des Zimtaldehyd-Weinsäureacetals in Bezug auf die Reaktionsbedingungen. Als weitere Strategie soll die unmittelbare Komplexierung

---

durch einen chiralen Liganden, ähnlich wie bei literaturbekannten *Simmons-Smith*-Cyclopropanierungen, getestet werden.

Reaktionen von 1,1-Difluorcyclopropanen sind bisher nur in Einzelfällen untersucht worden. Bekannt sind einzelne Ringöffnungsreaktionen mittels Brom, Bromwasserstoff und Tributylstannan. Kettenverlängerungen unter Einschub einer  $\text{CF}_2$ -Gruppe stellen hier ein interessantes Syntheseprinzip dar, welches auf andere Weise nur schwer erreichbar ist.

Die Umsetzung von Difluorcarben mit aciden Wasserstoff-Verbindungen wie Alkoholen oder Carbonsäuren ist zur Darstellung von Difluormethyl-Derivaten gut geeignet. Bedingt durch die Basizität des organometallischen Cadmium-Reagenzes muss jedoch davon ausgegangen werden, dass in deutlichem Umfang  $\text{CF}_3$ -Gruppen als  $\text{HCF}_3$  abgespalten werden.

Zusammenfassend sollten daher im Rahmen der Untersuchung des Synthesepotentials von donorfreien Bis(trifluormethyl)cadmium in der vorliegenden Arbeit folgende Themen im Vordergrund stehen:

- 1) Untersuchung der Möglichkeiten und Eignung von Bis(trifluormethyl)cadmium als Tieftemperatur-Difluorcarben-Quelle zur  $\text{CF}_2$ -Addition an C,C-Mehrfachbindungssysteme in Abhängigkeit von elektronischen und sterischen Einflüssen von Substituenten.
  - 2) Entwicklung einer asymmetrischen Synthese für Difluorcyclopropane unter Verwendung von permanent an das Substrat gebundenen chiralen *Auxiliaren* sowie freien chiralen Liganden.
  - 3) Ausgehend von Alkoholen und Carbonsäuren, die Darstellung von Difluormethyl-ether und -ester mit dem Cadmium-Reagenz sowie gegebenenfalls die Optimierung der Synthese.
  - 4) Untersuchung der Reaktion von aus  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  generiertem  $\text{CF}_2$  mit Heterosystemen wie Carbonylverbindungen.
  - 5) Im Hinblick auf die Eignung dieser Verbindungsklasse zum Aufbau von fluorierten, biologisch aktiven Substanzen, die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von einzelnen, gut zugänglichen *gem*-Difluorcyclopropanen.
-

## Kapitel 2

### Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine

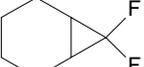
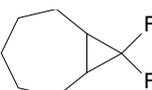
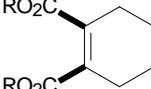
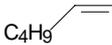
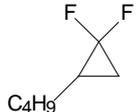
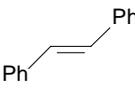
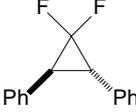
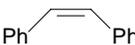
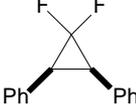
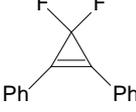
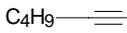
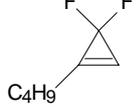
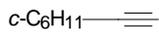
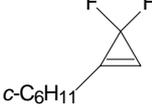
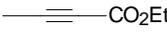
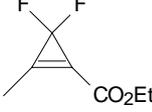
Frühere Untersuchungen haben exemplarisch, allerdings ohne quantitative Angaben oder Spezifizierung von Substituenteneinflüssen, die prinzipielle Eignung von donorfreiem Bis(trifluormethyl)cadmium für die Difluorcyclopropanierung von Alkenen gezeigt, [54].

Bei der Difluorcyclopropanierung von empfindlichen C,C-Doppelbindungssystemen kann die Verwendung des bereits bei  $-5^{\circ}\text{C}$  Difluorcarben bildenden donorfreien  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  und die daraus resultierenden milden Reaktionsbedingungen von entscheidendem Vorteil sein. Ein weiterer Vorzug gegenüber den Addukten  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot 2 \text{D}$  liegt darin, dass bei der thermischen Difluorcarben-Eliminierung lediglich Cadmiumfluorid gebildet wird, welches relativ einfach durch Filtration abgetrennt werden kann. Die Isolierung des Produktes erfordert lediglich die Abtrennung vom Lösungsmittel. Analoge Reaktionen mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot 2 \text{D}$  verlaufen meist unspezifisch und die Abtrennung der Produkte vom Donor bereitet teilweise Schwierigkeiten. Zur Reaktion wird das Edukt in einem Lösungsmittel, wahlweise  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol oder Decahydronaphthalin, gelöst und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit einer  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Suspension in dem betreffenden Lösungsmittel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter ständigem Rühren innerhalb eines Zeitraumes von 1 - 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Bei den Untersuchungen über den Umsatz der Difluorcyclopropanierung wurde Chloroform- $d_1$  als Lösungsmittel verwendet und die Reaktionsmischungen innerhalb einer Stunde von  $-30^{\circ}\text{C}$  auf Raumtemperatur ( $25^{\circ}\text{C}$ ) erwärmt. Diese Untersuchungen wurden jeweils mit einem molaren Verhältnis  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} : \text{Alken}$  von 1.2 : 1 durchgeführt und der Umsatz der Reaktion durch Integration der Produkt- und Edukt-Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches bestimmt. Die Tabellen 2-1 bis 2-4 geben, zusammen mit charakteristischen  $^{19}\text{F-NMR}$ -Daten der Difluorcyclopropane bzw. -propene, einen Überblick über die bei der Difluorcarben-Addition an C,C-Mehrfachbindungen erzielten Umsätze.

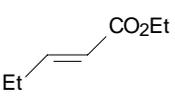
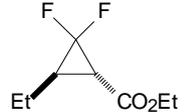
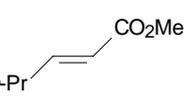
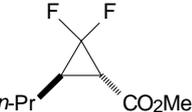
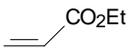
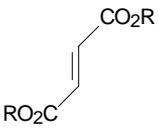
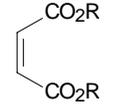
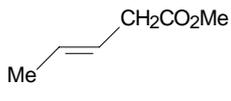
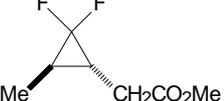
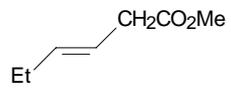
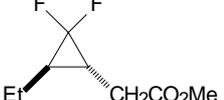
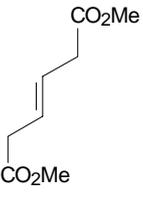
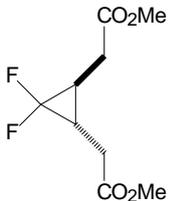
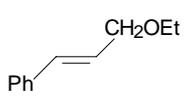
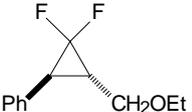
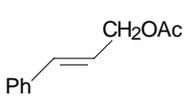
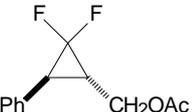
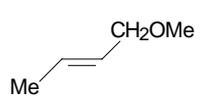
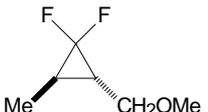
Generell lässt sich feststellen, dass elektronenreiche und sterisch ungehinderte Alkene wie Cyclohexen, 2-Buten, Stilben, Cinnamyl- oder Crotylether quantitativ bzw. mit hohen Ausbeuten ( $> 80\%$ ) zu den entsprechenden Difluorcyclopropanen reagieren.

Die Stereospezifität der Difluorcyclopropanierung wurde durch Umsetzung mit *trans*- bzw. *cis*-Stilben getestet, welche jeweils quantitativ und selektiv ohne nachweisbare Spuren des jeweiligen anderen Stereoisomers zu *trans*- bzw. *cis*-1,1-Difluor-2,3-dimethylcyclopropan **1f** bzw. **1g** reagieren.

**Tabelle 2-1** Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine

Edukt	Produkt	Umsatz <sup>a</sup>	<sup>19</sup> F-NMR-Daten <sup>b</sup>	Ref.
		<b>1a</b> > 95 %	-148.4 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 159.3 Hz -123.6 ppm (d, t, t); <sup>3</sup> J(FH) 13.8 Hz	[56]
		<b>1b</b> > 95 %	-150.5 ppm (d); <sup>2</sup> J(FF) 154.7 Hz -125.8 ppm (d, t, t); <sup>3</sup> J(FH) 14.4 Hz	[57]
		<b>1c</b> > 95 %	-145.0 ppm (d); <sup>2</sup> J(FF) 151.7 Hz -124.2 ppm (d, t, t); <sup>3</sup> J(FH) 14.4 Hz	
	-	-		
		<b>1d</b> > 95 %	-145.2 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 155.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.8 Hz -128.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.3 Hz	[58]
		<b>1e</b> > 95 %	-141.2 ppm; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 16.0 Hz; <sup>3</sup> J(FH <sub>trans</sub> ) 0.8 Hz	[57] [58] [59]
		<b>1f</b> > 95 %	-134.4 ppm; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> +FH <sub>trans</sub> ) 15.2 Hz	
		<b>1g</b> > 95 %	-146.9 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 157.0 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 14.3 Hz -117.1 ppm	[60]
		<b>2a</b> > 95 %	-112.4 ppm	[54]
		<b>2b</b> > 95 %	-105.2 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 2.4 Hz	
		<b>2c</b> > 95 %	-103.9 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 2.0 Hz	[61]
		<b>2d</b> 75 %	-107.2 ppm	

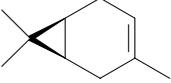
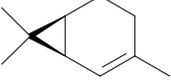
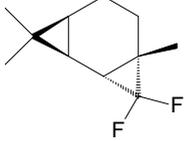
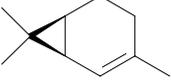
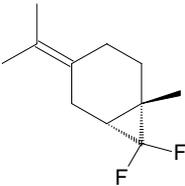
**Tabelle 2-2** Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine (Fortsetzung)

Edukt	Produkt	Umsatz <sup>a</sup>	<sup>19</sup> F-NMR-Daten <sup>b</sup>	Ref.
		<b>3a</b> < 5 %	-137.5 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 152.6 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.2 Hz -135.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.2 Hz	
		<b>3b</b> < 5 %	-136.5 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 152.6 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.7 Hz -135.8 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.6 Hz	
	-	<i>c</i>		
	-	-		
	-	-		
		<b>3c</b> 85 %	-142.5 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 157.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 14.2 Hz -140.0 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.8 Hz	
		<b>3d</b> 72 %	-142.2 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 157.7 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 14.4 Hz -138.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 15.3 Hz	
		<b>3e</b> 22 %	-140.4 ppm; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> + FH <sub>trans</sub> ) 7.2 Hz	
		<b>3f</b> > 95 %	-137.7 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 156.8 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 13.6 Hz -135.6 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.1 Hz	
		<b>3g</b> > 95 %	-137.6 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 158.1 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 13.2 Hz -135.9 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.6 Hz	[62]
		<b>3h</b> 80 %	-142.5 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 157.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 14.0 Hz -140.0 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.8 Hz	

**Tabelle 2-3** Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine (Fortsetzung)

Edukt	Produkt	Umsatz <sup>a</sup>	<sup>19</sup> F-NMR-Daten <sup>b</sup>	Ref.
		<b>3i</b> 62 %	-141.4 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 159.8 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 13.1 Hz -139.8 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.8 Hz -138.3 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 156.9 Hz;	
		<b>4a</b> 46 %	<sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 11.6 Hz; <sup>3</sup> J(FH <sub>tr.</sub> ) 5.3 Hz -130.9 ppm; <sup>3</sup> J(FH <sub>tr.</sub> ) 4.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 11.4/ 13.0 Hz <sup>d</sup>	[63]
		<b>4b</b> 38 %	-144.6 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 160.5 Hz; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 13.2 Hz -128.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 13.2 Hz <sup>d</sup>	[64]
		<b>5a</b> 17 %	-51.8 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 12.2 Hz	
		<b>6a</b> 2 %	-216.5 ppm; <sup>2</sup> J(FH) 46.8 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 14.6 Hz	
		<b>4c</b> 13 %	-137.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 8.6 Hz	
		<b>5b</b> 4 %	-50.7 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.4 Hz	
		<b>6b</b> < 2 %	-211.2 ppm; <sup>2</sup> J(FH) 48.8 Hz	
		<b>4d</b> 69 %	-144.2 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 157.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 13.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH <sub>tr.</sub> ) 1.5 Hz -129.2 ppm; <sup>3</sup> J(FH <sub>cis</sub> ) 13.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH <sub>tr.</sub> ) 0.9 Hz <sup>d</sup>	
		<b>7a</b> 77 %	-150.9 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 156.8 Hz -127.3 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.6 Hz	
		<b>7b</b> 8 %	-148.3 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 158.8 Hz -128.2 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.3 Hz	

**Tabelle 2-4** Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine (Fortsetzung)

Edukt	Produkt	Umsatz <sup>a</sup>	<sup>19</sup> F-NMR-Daten <sup>b</sup>	Ref.
		<b>7c</b> 82 %	-147.4 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 158.1 Hz -135.6 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.4 Hz	
		<b>7d</b> 50 %	-146.4 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 146.7 Hz -137.4 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.7 Hz	
		<b>7e</b> 35 %	-140.1 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 145.0 Hz -128.4 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 12.8 Hz	

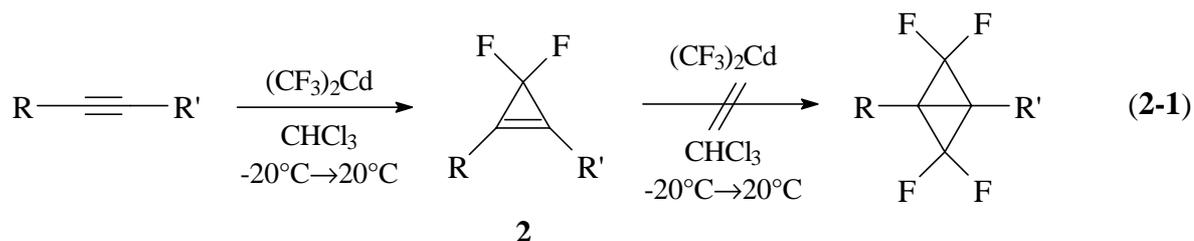
<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale von Edukt und Produkt bestimmt.

<sup>b</sup> Weitere Kopplungskonstanten vgl. Kapitel 9.1; chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Referenz: CFCl<sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

<sup>c</sup> Es erfolgt Polymerisation des Acrylsäureesters.

<sup>d</sup> Die Fluor-Atome bilden mit den Ringprotonen ein ABCXY-Spinsystem.

Im Falle von Alkinen erfolgt zwar quantitative Addition von Difluorcarben zu den Difluorcyclopropenen **2**, Zweifachadditionen zu Bicyclo[1.1.0]butanen wurden dagegen selbst bei sehr großen Überschüssen von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd nicht beobachtet.



Carboxyl-Gruppen deaktivieren die Doppelbindung, so dass die (2,2-Difluorcyclopropyl)-carbonsäureester **3a** und **3b** NMR-spektroskopisch lediglich in Spuren nachgewiesen werden konnten. Bei der thermischen Zersetzung von Bis(trifluormethyl)cadmium in Gegenwart von Acrylsäureethylester wird keine Difluorcyclopropanierung erhalten, sondern Polymerisation des Acrylsäureesters. Dagegen erfolgt die Difluorcarben-Addition bei carboxylierten Alkinen mit guten Ausbeuten, so kann 2-Butinsäureethylester mit 75 % Umsatz in (2,2-Difluor-3-methylcyclopropenyl)carbonsäureethylester **2d** überführt werden.

Im Falle der sehr elektronenarmen C,C-Doppelbindungen von 1-Cyclohexen-1,2-dicarbon-säurediester, Fumaraten oder Maleinaten sind überhaupt keine Difluorcyclopropanierungs-Produkte nachweisbar. Hierbei erfolgt ausschließlich Di- und Trimerisierung des

Difluorcarbens zu  $C_2F_4$  und  $c-C_3F_6$ . Demgegenüber zeigen die Beispiele *trans*-3-Pentensäuremethylester und *trans*-3-Hexensäuremethylester, dass sich  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Carbonsäureester mit Umsätzen von 70 bis 85 % in *gem*-Difluorcyclopropane überführen lassen.

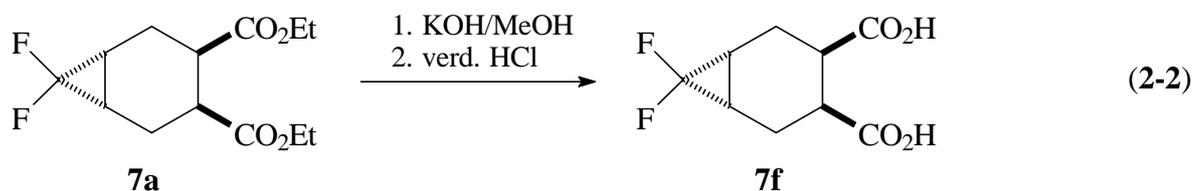
Andererseits kann ein Alken bezüglich der  $CF_2$ -Addition durch einen Substituenten, welcher die Elektronendichte an der C,C-Doppelbindung erhöht, aktiviert werden. Dies wird beim Vergleich der Umsetzungen von Cinnamyl- und Crotylacetat deutlich. Im Falle von Cinnamylacetat beobachtet man eine quantitative Difluorcyclopropanierung, da der desaktivierende Effekt der  $CH_2OAc$ -Gruppierung durch die aktivierende Wirkung des Phenyl-Substituenten kompensiert wird. Dagegen bewirkt die Methylgruppe praktisch keine Aktivierung der C,C-Doppelbindung, weshalb die Difluorcyclopropanierung von Crotylacetat mit lediglich 60 % Umsatz verläuft.

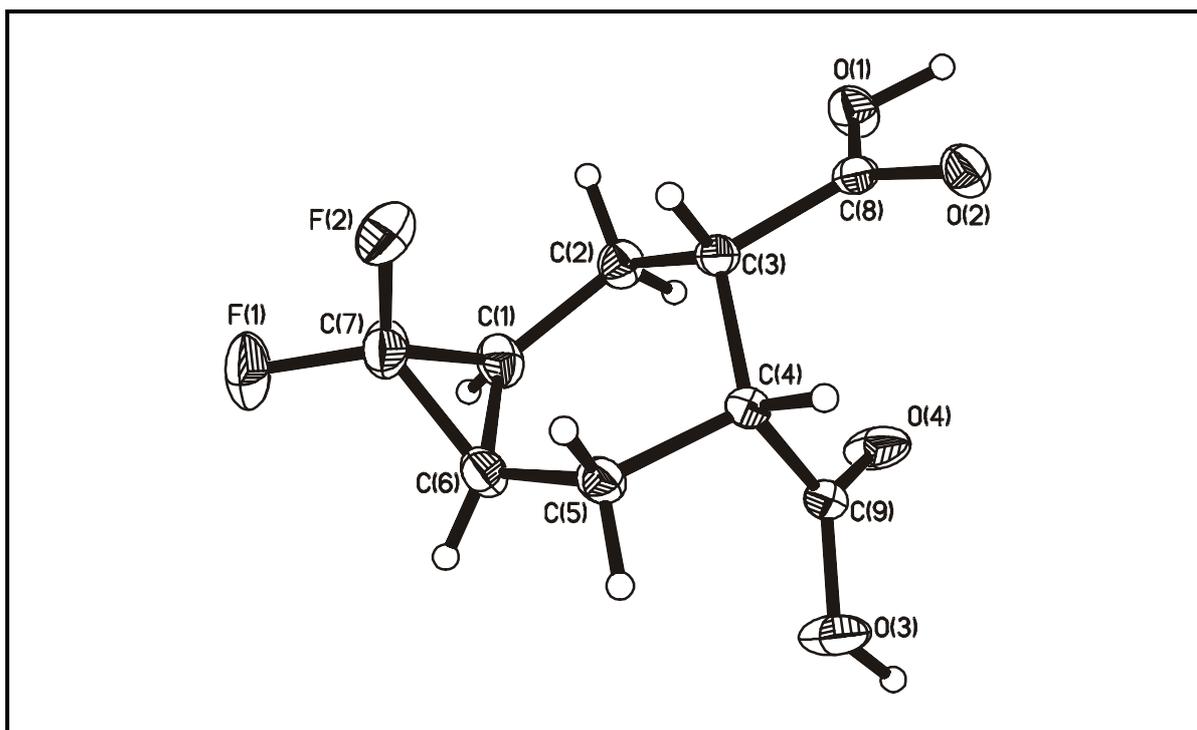
Eine Halogensubstitution des Alkens führt generell zur Verminderung der Ausbeute an *gem*-Difluorcyclopropanen. Direkt an der C,C-Doppelbindung halogenierte Alkene zeigten höhere Umsätze als  $\beta$ -substituierte Alkene. Mit größerem Abstand zur Doppelbindung nimmt der Einfluss des Substituenten erwartungsgemäß ab.

Im Falle von 3-Chlor-1-propen und 3-Chlor-2-chlormethyl-1-propen erfolgt neben der Difluorcyclopropanierung  $CF_2$ -Insertion in die C-Cl-Bindung unter Bildung der Chlordifluormethylalkene **5a** bzw. **5b**. Die zusätzliche Bildung von Allylfluoriden aus den Chlorpropenen zeigt deutlich, dass das bei der thermischen Zersetzung von  $(CF_3)_2Cd$  gebildete  $CdF_2$  ein sehr aktives Fluorierungsmittel ist.

Der Einfluss von sterischer Abschirmung auf die Produktverteilung lässt sich anhand der Difluorcyclopropanierung von *cis*-substituierten Cyclohexenen verdeutlichen. Aus *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediethylester, 2- und 3-Caren können prinzipiell zwei diastereomere *gem*-Difluorcyclopropane gebildet werden, da  $CF_2$  die C,C-Doppelbindung oberhalb oder unterhalb der Ringebene angreifen kann. Durch deren sterische Abschirmung erfolgt der zu den Substituenten *trans*-ständige Angriff schneller als der *cis*-ständige, wodurch bevorzugt bzw. ausschließlich Additionsprodukte mit *trans*-ständigem Difluorcyclopropanring erhalten werden.

Anhand von (1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure **7f**, welche durch basische Esterspaltung des Diethylesters **7a** erhalten wurde, konnte die bevorzugte Bildung des Produktes mit *trans*-ständigem Difluorcyclopropanring röntgenstrukturanalytisch belegt werden.

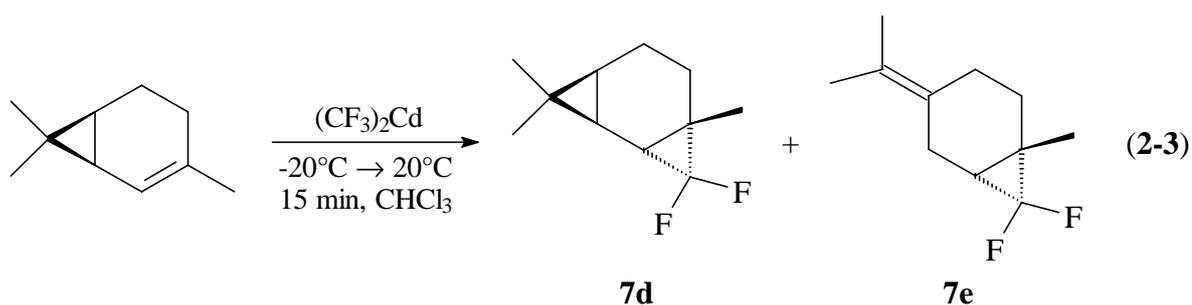




**Abb. 2-1** Molekülstruktur von (1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure **7f**.

Die Umsetzung der *cis*-substituierten Cyclohexene mit dem Donor-Addukt  $(CF_3)_2Cd \cdot$  Diglyme ergab analoge Produktverteilungen, was bestätigt, dass die beobachtete Stereokontrolle ausschließlich sterisch begründet ist.

Bei der Difluorcyclopropanierung von 2-Caren wurde neben dem einfachen  $CF_2$ -Additionsprodukt **7d** zusätzlich 7,7-Difluor-1-methyl-4-(2-methylethyliden)bicyclo-[4.1.0]octan **7e** erhalten.



Durch die beiden kondensierten Dreiringe herrscht eine erhöhte Ringspannung im Molekül, wodurch der Dimethylcyclopropan-Ring unmittelbar während der Difluorcyclopropanierung geöffnet wird.

## 2.1 NMR-Spektren der Difluorcyclopropane und Difluorcyclopropene

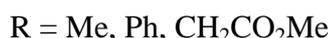
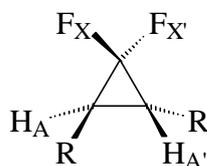
Die Tabellen 2-1 bis 2-4 geben einen Überblick über die charakteristischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Difluorcyclopropane und Difluorcyclopropene. Weitere NMR-Parameter sind in Kapitel 9.1 aufgeführt.

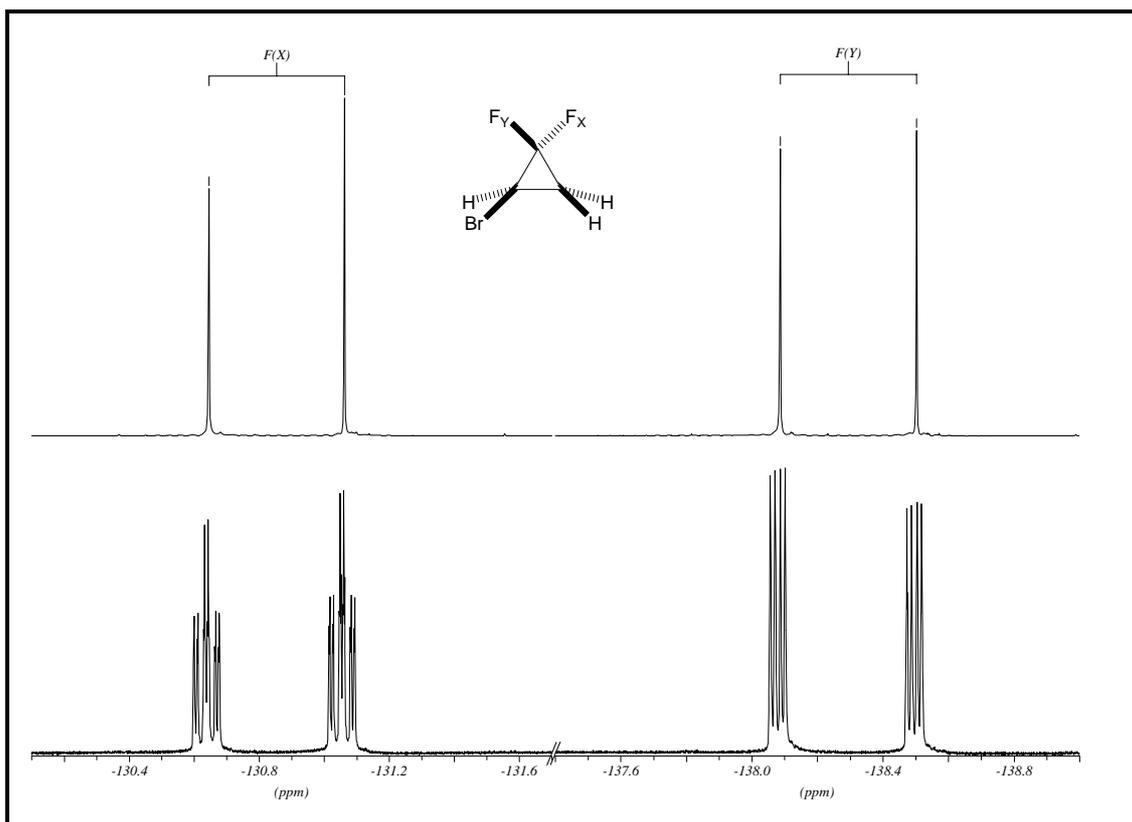
Obwohl die synthetisierten Difluorcyclopropane relativ einfache Moleküle sind, zeigen ihre NMR-Spektren komplexe Linienmuster. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von nicht  $\text{C}_2$ -symmetrischen Difluorcyclopropanen zeigen AB-Spinsysteme mit chemischen Verschiebungsdifferenzen von 5 bis 30 ppm. Die geminalen  $^2J(\text{FF})$ -Kopplungen variieren nur wenig. Die *cis*- $^3J(\text{FH})$ -Kopplungen (13-16 Hz) sind signifikant größer als die *trans*- $^3J(\text{FH})$ -Kopplungen von rund 1 Hz [65], welche nur in Ausnahmefällen aufgelöst werden konnten.

Die Inäquivalenz der Fluor-Atome in nicht  $\text{C}_2$ -symmetrischen *gem*-Difluorcyclopropanen ist auch deutlich in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren feststellbar, wobei alle Kohlenstoff-Signale der Difluorcyclopropanringe X-Teile von ABX-Systemen darstellen. Die CF-Kopplungen variieren in nur engen Grenzen, die Beträge der  $^1J(\text{CF})$ -Kopplungen betragen rund 290 Hz und die der  $^2J(\text{CF})$ -Kopplungen liegen zwischen 9 und 13 Hz.

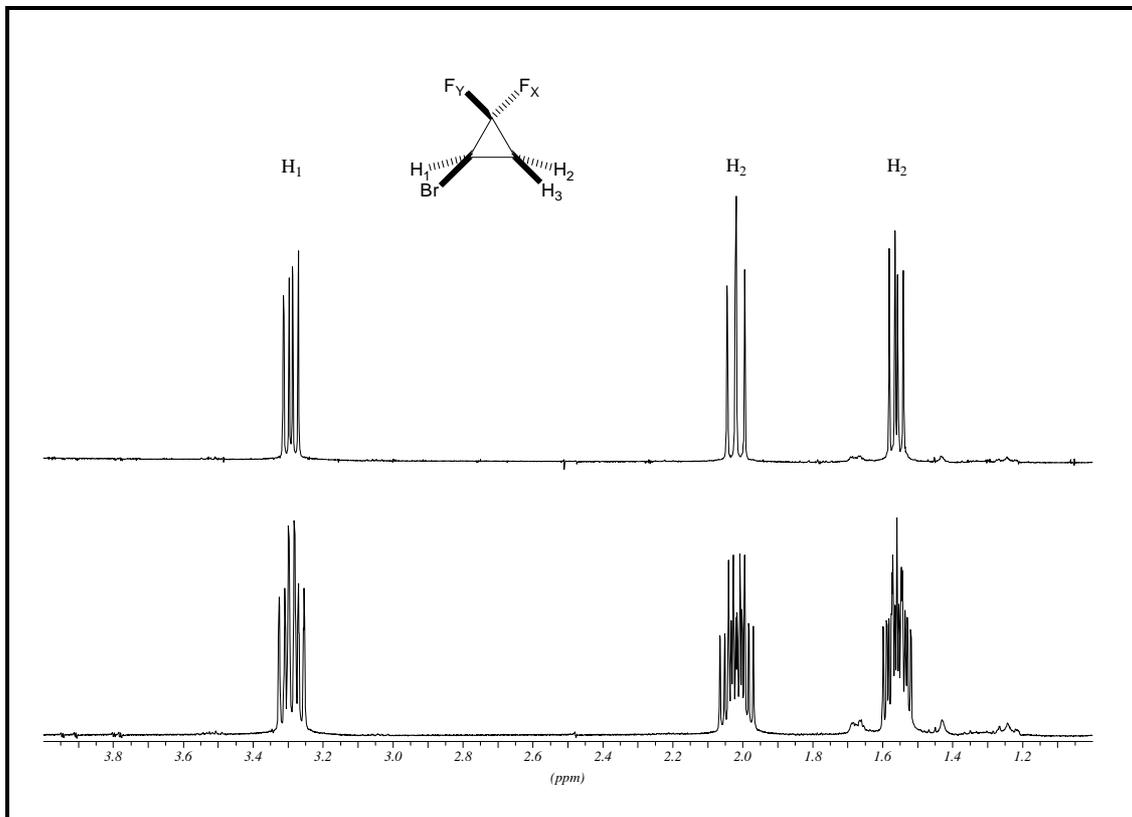
Die von Vinylsystemen abgeleiteten Difluorcyclopropane bilden im einfachsten Falle, wie dem des 2-Brom-1,1-difluorcyclopropan **4a**, ABCXY-Systeme, wobei der Protonenteil in guter Näherung als ABX-System ausgewertet wurde (vgl. Abb. 2-2 und Abb. 2-3). Durch zusätzliche FH-Kopplungen werden die Spinsysteme der monoalkylierten *gem*-Difluorcyclopropane zunehmend komplizierter. *Long-range* FH-Kopplungen über mehr als 4 Bindungen sind allerdings so klein sind, dass sie praktisch nicht beobachtbar sind. Auch hierbei erfolgte die Auswertung des Protonenteils des Difluorcyclopropanringes näherungsweise als ABX-System.

In  $\text{C}_2$ -symmetrischen Difluorcyclopropanen bilden die chemisch äquivalenten Fluor-Atome den X-Teil eines  $[\text{AX}]_2$ -Spinsystems. Durch zusätzliche *cis*- und *trans*- $^4J(\text{FH})$ -Kopplungen, wie in *trans*-2,3-Dimethyl-1,1-difluorcyclopropan ( $\text{R} = \text{Me}$ ) **1e** oder *trans*-(2,2-Difluor-3-methoxycarbonylmethylcyclopropyl)essigsäuremethylester ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ) **3e**, werden zunehmend komplexere Spinsysteme ( $[\text{AB}_3\text{X}]_2$  bzw.  $[\text{ABCX}]_2$ ) erhalten.



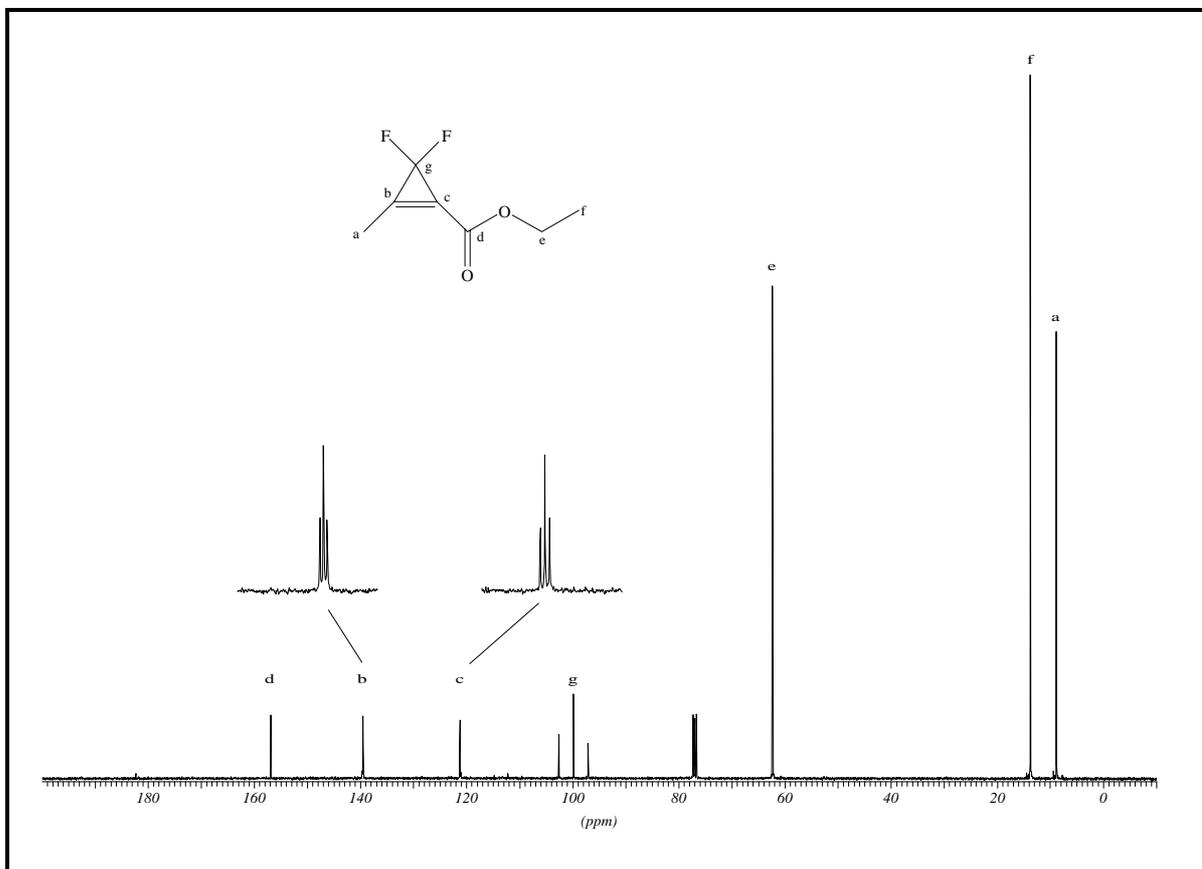


**Abb. 2-2**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.5 MHz) von 2-Brom-1,1-difluorcyclopropan **4a**. Im oberen Teil ist das  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelte Spektrum abgebildet.



**Abb. 2-3**  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz) von 2-Brom-1,1-difluorcyclopropan **4a**. Im  $^{19}\text{F}$ -breitbandenkoppelten Spektrum (oben) ist das Linienmuster des ABC-Spinnsystems der Ringprotonen zu erkennen.

Die *gem*-Difluorcyclopropene zeigen aufgrund der Äquivalenz der Fluor-Atome einfache NMR-Spektren, z. B. stellen die Signale der Cyclopropenringe in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils X-Teile von  $\text{A}_2\text{X}$ -Spinsystemen dar (Vgl. Abb. 2-4).

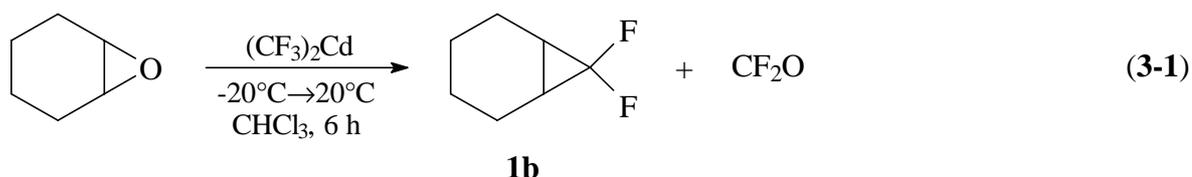


**Abb. 2-4**  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (100.6 MHz) von 3,3-Difluor-2-methyl-1-cyclopropencarbonsäureethylester **2d**.

## Kapitel 3

### Transformation von Oxiranen in Difluorcyclopropane

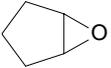
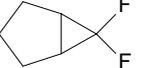
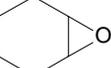
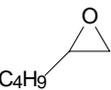
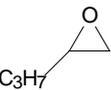
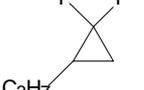
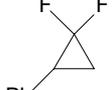
Die Reaktivität von Oxiranen gegenüber Difluorcarben ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Wird ein Überschuss an donorfreiem Bis(trifluormethyl)cadmium in Gegenwart von Cyclohexenoxid thermisch zersetzt, werden neben Cadmiumfluorid als Produkte dieser Umsetzung 7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan **1b** und Carbonylfluorid gefunden. Letzteres konnte eindeutig anhand der chemischen Verschiebung von  $-23$  ppm im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sowie der charakteristischen Carbonyl-Bande im Gasphasen-IR-Spektrum bei  $1945\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden [66, 67].



In analoger Weise können Cyclopentenoxid, Propenoxid, 1,2-Pentenoxid, 1,2-Hexenoxid, Styroloxid und *cis*-2,3-Butenoxid durch Umsetzung mit einem 2 - 3 molaren Überschuss an donorfreiem Bis(trifluormethyl)cadmium quantitativ in die entsprechenden *gem*-Difluorcyclopropane überführt werden (vgl. Tabelle 3-1). Da die Oxirane zu einer schwachen Koordination des Cadmium-Reagenzes befähigt sind, erhöht sich die Zersetzungstemperatur der Cadmium-Verbindung auf ca.  $+5^\circ\text{C}$ , wodurch auch die Reaktionszeiten bis zur vollständigen thermischen Zersetzung des Cadmium-Reagenzes größer werden. Die Ansätze müssen deshalb bei Raumtemperatur noch rund 6 Stunden nachgerührt werden.

Für den Mechanismus der Bildung von *gem*-Difluorcyclopropanen aus Oxiranen kann im ersten Schritt die Bildung eines O-Ylids angenommen werden. Die Überführung des Ylids in ein *gem*-Difluorcyclopropan erfordert ein weiteres Molekül Difluorcarben. Für diesen Schritt sind nun zwei Wege denkbar: Einerseits könnte unter Abspaltung von  $\text{OCF}_2$  zunächst ein Alken gebildet werden, welches in einem weiteren Schritt durch Difluorcarben difluorcyclopropaniert wird. Andererseits könnte auch ein konzertierter Prozess das O-Ylid direkt, ohne freies Alken als Zwischenstufe, in das Difluorcyclopropan überführen (Abbildung 3-5).

**Tabelle 3-1** Produkte der Umsetzungen mit Oxiranen

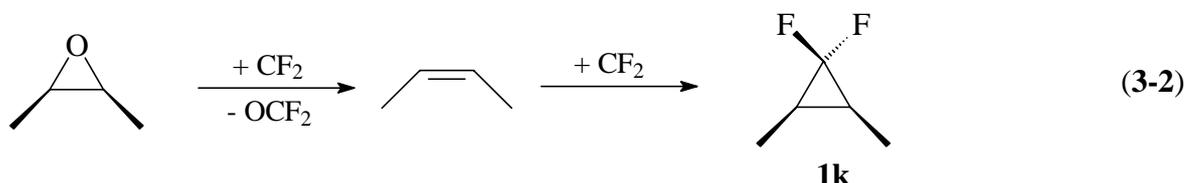
Edukt	Produkt		<sup>19</sup> F-NMR-Daten <sup>b</sup>	Ref.
		<b>1a</b>	-148.4 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 159.3 Hz -123.6 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.8 Hz	[56]
		<b>1b</b>	-150.5 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 154.7 Hz -125.8 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.4 Hz	[57]
		<b>1d</b>	-145.2 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 155.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.8 Hz -128.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.3 Hz	
		<b>1h</b>	-145.5 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 156.2 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.6 Hz -129.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.4 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.6 Hz	
		<b>1i</b>	-145.1 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 155.4 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 13.3 Hz -128.6 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.4 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.8 Hz	
		<b>1j</b>	-142.7 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 154.1 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 13.0 Hz -126.2 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 13.7 Hz; <sup>3</sup> J(FH) 12.2 Hz	
		<b>1k</b>	-156.5 ppm; <sup>2</sup> J(FF) 152.6 Hz -127.5 ppm; <sup>3</sup> J(FH) 14.8	

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale von Edukt und Produkt bestimmt.

<sup>b</sup> Weitere Kopplungskonstanten vgl. Kapitel 9.1; Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Referenz: CFCl<sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

Ein Indiz für einen zweistufigen Eliminierungs-Additions-Mechanismus wurde durch Zersetzung von donorfrem Bis(trifluormethylcadmium) in Gegenwart eines Überschusses an Cyclohexenoxid gewonnen: Neben geringen Mengen an C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und *c*-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> wurden zu etwa gleichen Mengen Cyclohexen und 7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan **1b** gefunden.

Die Umsetzung von *cis*-2,3-Butenoxid zeigt, dass die Transformation stereospezifisch verläuft, d. h. auch die Eliminierung des Sauerstoffs erfolgt stereospezifisch.



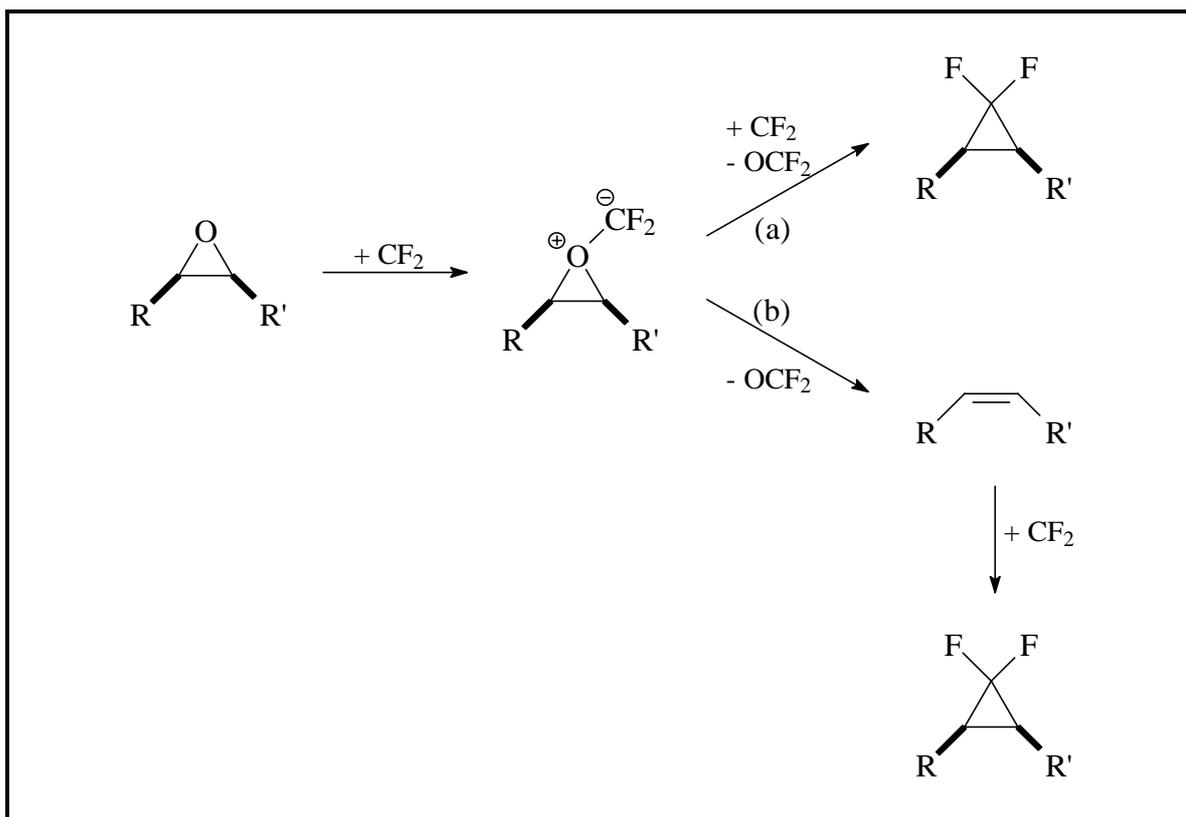
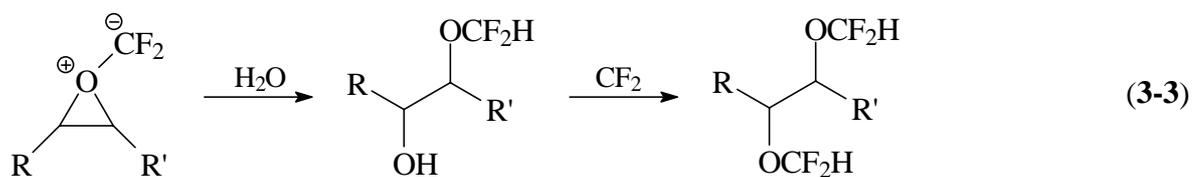


Abb. 3-5 Mögliche Mechanismen für die Transformation der Oxirane

Die Transformation der Oxirane in *gem*-Difluorcyclopropane muss unter Feuchtigkeitsausschluss erfolgen, da mit nicht vollständig getrockneten Lösungsmitteln bzw. Oxiranen neben Trifluormethan stets Gemische aus *gem*-Difluorcyclopropan und Verbindungen mit  $\text{OCF}_2\text{H}$ -Gruppen erhalten werden.

Die Bildung der Difluormethylether erfolgt durch hydrolytische Öffnung des O-Ylids und anschließender  $\text{CF}_2$ -Insertion in die O-H-Bindung:



## Kapitel 4

### Asymmetrische Difluorcyclopropanierung

Mit den konventionellen Difluorcarbengeneratoren ist es nach derzeitigem Wissensstand nicht möglich, Difluorcyclopropanierungen unter asymmetrischer Induktion durchzuführen. Das nun in präparativem Maßstab zugängliche donorfreie Bis(trifluormethyl)cadmium besitzt freie und stark Lewis-acide Koordinationsstellen [15, 54]. Durch deren Anbindung an chirale Donor-Liganden eröffnet sich nun erstmals die Möglichkeit einer asymmetrischen Induktion.

#### 4.1 Asymmetrische Difluorcyclopropanierung nach Yamamoto

Die Arbeiten zu diesem Thema erfolgten auf der Grundlage des von Yamamoto entwickelten Verfahrens zur asymmetrischen Cyclopropanierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden [69].

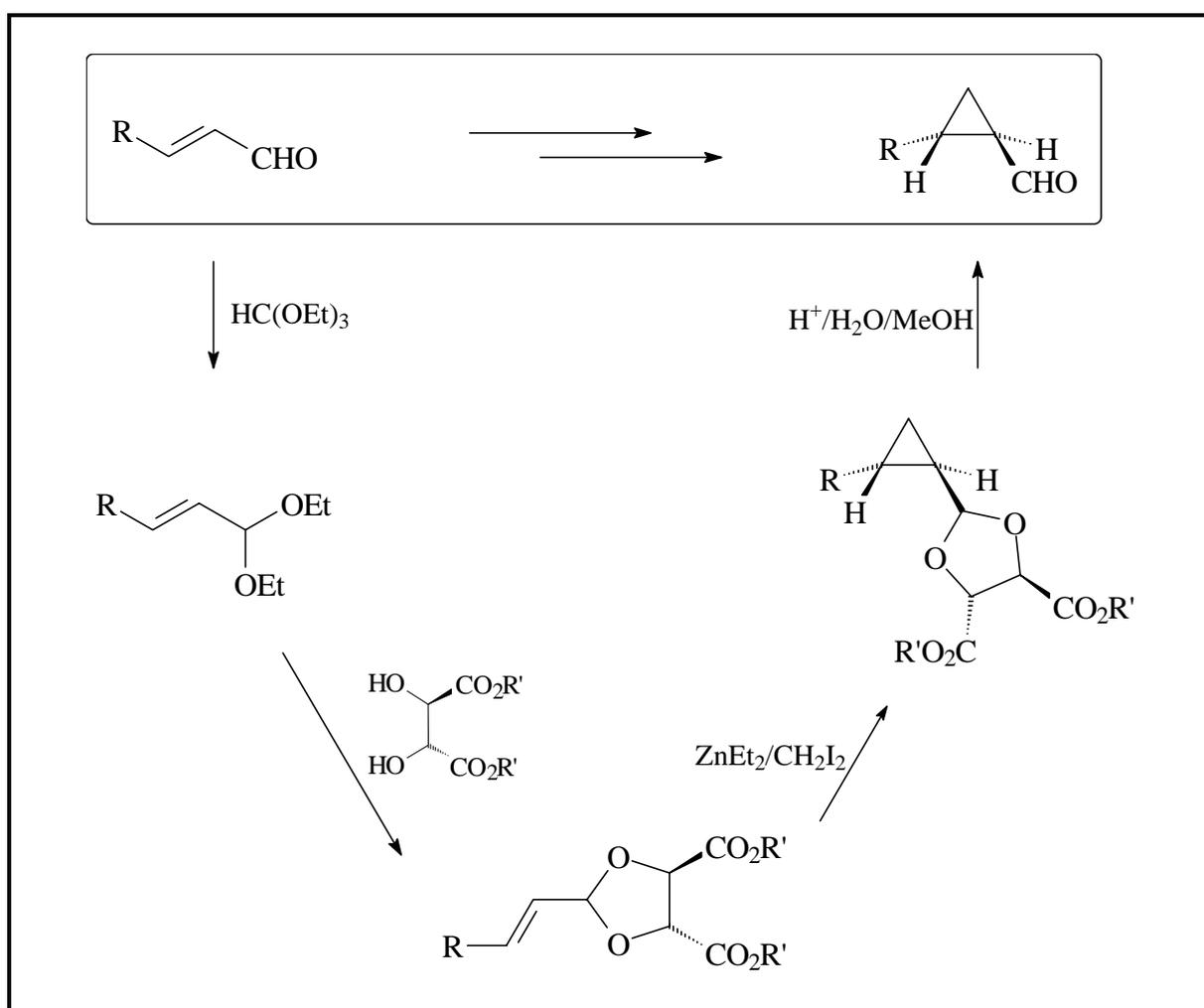
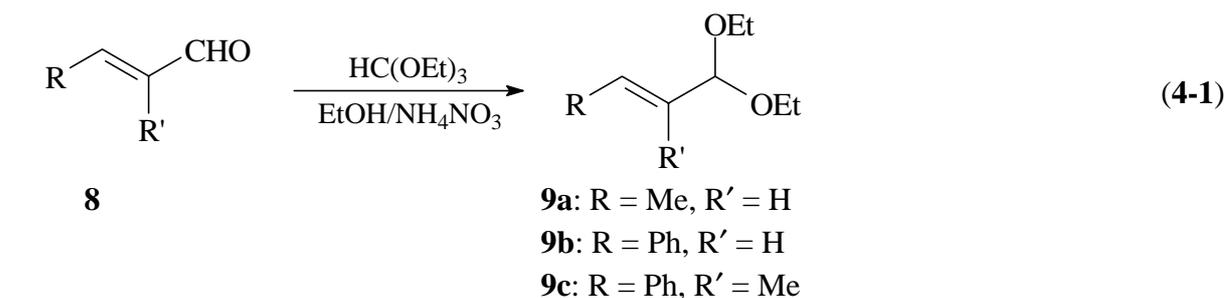


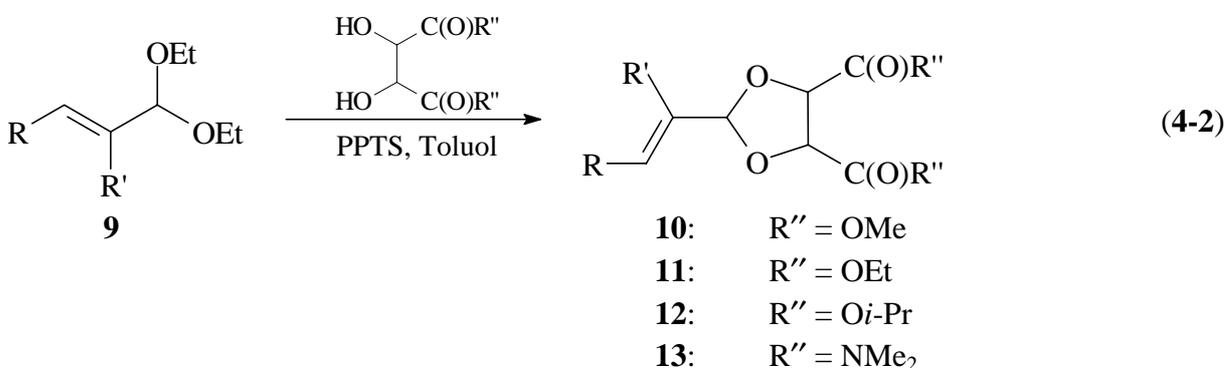
Abb. 4-1 Asymmetrische Cyclopropanierung nach Yamamoto [69]

Ein am Vinylaldehyd über eine Acetal-Funktion permanent gebundenes chirales *Auxiliar*, ein Weinsäureester, ermöglicht nach der *Furukawa*-Variante der *Simmons-Smith*-Reaktion [12, 13] ( $\text{ZnEt}_2/\text{CH}_2\text{I}_2$ ) einen Diastereomeren-Überschuss von 88-94 % bzw. nach Hydrolyse des Acetals einen entsprechenden Enantiomeren-Überschuss [68, 69]. Durch den Einsatz von (+)- bzw. (-)-Weinsäureestern sind beide Enantiomere mit vergleichbarem Enantiomeren-Überschuss zugänglich.

Die ungesättigten Aldehyde **8** werden zunächst mit 70 bis 80 % Ausbeute in die entsprechenden Diethylacetale **9** überführt.

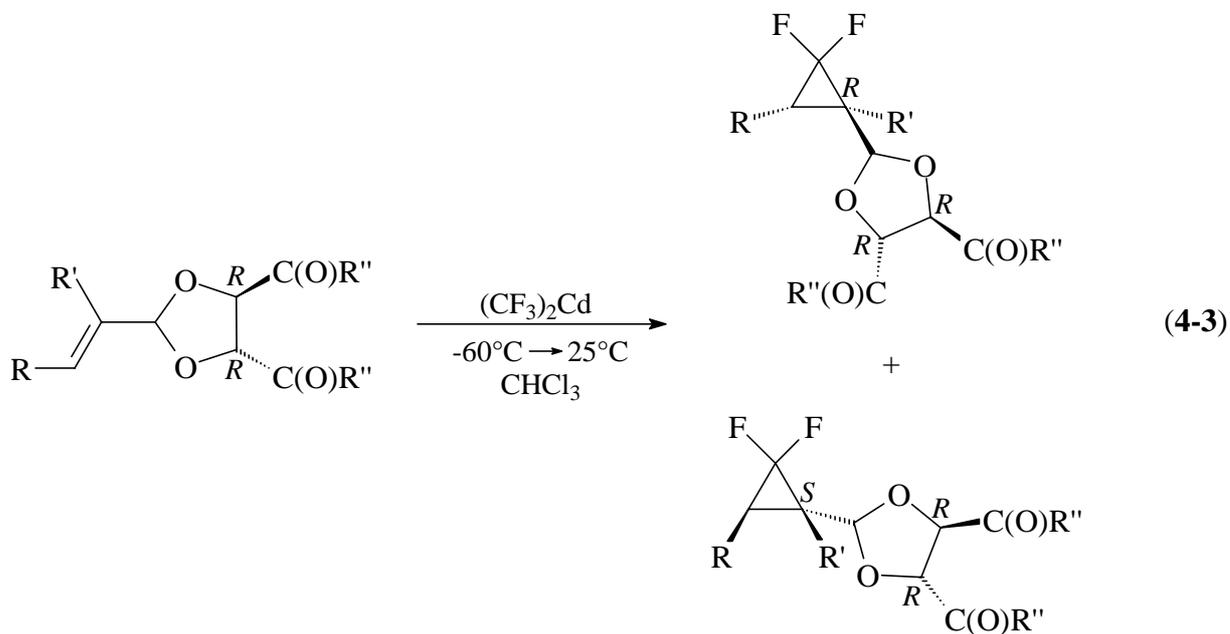


Durch Erhitzen der Diethylacetale **9** mit einem (+)- bzw. (-)-Weinsäureester in Gegenwart von Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) als Katalysator werden die 2-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate **10-13** nahezu quantitativ gebildet und können mit 60 – 80 % Ausbeute isoliert werden.



Für die ersten Versuchen zur asymmetrischen Difluorcyclopropanierung wurden die 2-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate **10-13** in Chloroform gelöst und bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer äquimolaren Menge an donorfreiem  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  in Form einer Suspension in Chloroform versetzt [15]. Direkt nach der Zugabe der  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Suspension bildet sich eine klare Lösung. Wie die bereits bekannten Addukte  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{D}$  ( $\text{D} = \text{Donor}$ ) sind auch die Addukte mit den 1,3-Dioxolan-4,5-dicarboxylaten in Chloroform löslich. Die thermische Eliminierung von Difluorcarben erfordert nun, ähnlich wie von den  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Donor-Addukten bekannt, Temperaturen von  $30 - 50^\circ\text{C}$  bzw. Reaktionszeiten von ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur. Trotz eingehender NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnten keine genauen Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den 1,3-Dioxolan-4,5-dicarboxylat-Addukten getroffen werden [55].

Die 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate werden praktisch quantitativ mit 60 – 90 % *de* gebildet:



**10 - 13**

**14:** R'' = OMe

**15:** R'' = OEt

**16:** R'' = *Oi*-Pr

**17:** R'' = NMe<sub>2</sub>

Weiterführende Untersuchungen hatten die Vereinfachung der asymmetrischen Difluorcyclopropanierung zum Ziel. Aus der Darstellung der Donorkomplexe des Bis(trifluormethyl)-cadmiums, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd · D (D = Donor), ist bekannt, dass der Donor direkt bei der Darstellung als Lösungsmittel verwendet werden kann [70]. Dies führte zu der Fragestellung, ob es möglich ist, die 2-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate **10-13** direkt mit Diethylcadmium und Trifluoriodmethan umzusetzen.

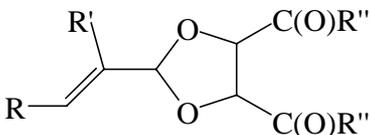
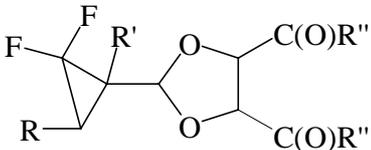
Werden die cyclischen Acetale **10-13** mit einem 10 molaren Überschuss an Diethylcadmium sowie der 26 molaren Menge (bezogen auf das Acetal) an Trifluoriodmethan in Chloroform innerhalb von 3 Stunden von -60°C auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur noch ca. 48 Stunden gerührt, werden die Difluorcyclopropane **14-17** mit Diastereomeren-Überschüssen erhalten, welche vergleichbar zu den Umsetzungen mit Bis(trifluormethyl)-cadmium sind.

Wie in Tabelle **4-1** aufgeführt, wurde die asymmetrische Difluorcyclopropanierung mit CdEt<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>I jeweils an den von Crotonaldehyd, Zimtaldehyd und α-Methylzimtaldehyd abgeleiteten 1,3-Dioxolan-4,5-dicarboxylaten **10-13** getestet. Als chirales *Auxiliar* wurde Dimethyl-, Diethyl- und *Diisopropyltartrat* verwendet. In der Reihe der Zimtaldehyd-Acetale wurde zusätzlich noch das von *L*(+)-N,N,N',N'-Tetramethylweinsäurediamid abgeleitete cyclische Acetal (+)**13b** untersucht.

Die Diastereomeren-Überschüsse der Difluorcyclopropanierungen betragen bei praktisch quantitativen Umsätzen 60 - 94 % (vgl. Tabelle 4-1), die entsprechenden Difluorcyclopropane **14-17** können mit über 90 % Ausbeute isoliert werden.

Die entgegengesetzten Drehwerte der nach Difluorcyclopropanierung erhaltenen Produkte (-)**14b** und (+)**14b** bzw. (-)**16b** und (+)**16b** belegen zusammen mit der NMR-spektroskopischen Analyse (vgl. Kapitel 4.2), dass jeweils ein (+)- bzw. (-)-Diastereomer im angegebenen Überschuss erhalten wurde. Diese beiden Verbindungen stellen jeweils Enantiomerenpaare dar.

**Tabelle 4-1** Produkte der asymmetrischen Difluorcyclopropanierung mittels  $\text{CdEt}_2/\text{CF}_3\text{I}^a$

Acetal						Difluorcyclopropan			
									
Verb.	Tartrat	R	R'	R''	$[\alpha]_D^b$	Verb.	Ausbeute	$de^c$	$[\alpha]_D^b$
(+) <b>10a</b>	<i>L</i>	Me	H	OMe	-17.6	(+) <b>14a</b>	95 %	60 %	-26.7
(+) <b>11a</b>	<i>L</i>	Me	H	OEt	-11.9	(+) <b>15a</b>	97 %	61 %	-34.8
(+) <b>12a</b>	<i>L</i>	Me	H	O <i>i</i> -Pr	-8.6	(+) <b>16a</b>	91 %	78 %	-32.7
<b>Z-(+)</b> 12a	<i>L</i>	Me	H	O <i>i</i> -Pr	<i>d</i>	<b>Z-(+)</b> 16a	<i>d</i>	61 %	<i>d</i>
(-) <b>10b</b>	<i>D</i>	Ph	H	OMe	-12.3	(-) <b>14b</b>	> 98 %	85 %	+6.8
(+) <b>10b</b>	<i>L</i>	Ph	H	OMe	+12.5	(+) <b>14b</b>	> 98 %	83 %	-4.7
(+) <b>11b</b>	<i>L</i>	Ph	H	OEt	+7.4	(+) <b>15b</b>	> 98 %	87 %	-3.7
(+) <b>12b</b>	<i>L</i>	Ph	H	O <i>i</i> -Pr	+1.7	(+) <b>16b</b>	> 98 %	94 %	-6.7
(-) <b>12b</b>	<i>D</i>	Ph	H	O <i>i</i> -Pr	-0.8	(-) <b>16b</b>	> 98 %	83 %	+7.4
(+) <b>13b</b>	<i>L</i>	Ph	H	NMe <sub>2</sub>	+2.6	(+) <b>17b</b>	95 %	69 %	-8.3
(+) <b>11c</b>	<i>L</i>	Ph	Me	OEt	+2.9	(+) <b>15c</b>	> 90 %	> 63 %	+15.4
(+) <b>12c</b>	<i>L</i>	Ph	Me	O <i>i</i> -Pr	+2.5	(+) <b>16c</b>	> 90 %	> 75 %	+13.8

<sup>a</sup> Verbindungen basieren auf einem *L*(+)- bzw. *D*(-)-Weinsäureester; molares Dioxolan: $\text{CdEt}_2$ : $\text{CF}_3\text{I}$ -Verhältnis 1:10:23.

<sup>b</sup> In  $\text{CHCl}_3$  bei 20°C; *c* = 1.

<sup>c</sup> Diastereomeren-Überschuss (*de*) anhand des <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ermittelt.

<sup>d</sup> Nicht bestimmt.

Das bei der Difluorcyclopropanierung des von *L*(+)-Diisopropyltartrat abgeleiteten 2-(2-Phenylethenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylesters (+)**12b** als Nebenprodukt gebildete Stereoisomer konnte durch fraktionierte Kristallisation des Diastereomeren-Gemisches isoliert werden ( $[\alpha]_D = -42.1^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ;  $20^\circ\text{C}$ ;  $c = 1$ )). Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung ergab, dass es sich dabei um (4*R*,5*R*)-2-[(1*R*,3*R*)-2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester handelte.

Unter der Voraussetzung, dass sich diese additiv verhalten, kann aus den Drehwerten des Gemisches (+)**16b** (Tabelle 4-1) und des reinen Nebenproduktes der Drehwert des aus (+)**12b** erhaltenen Hauptproduktes, (4*R*,5*R*)-2-[(1*S*,3*S*)-2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester, zu  $[\alpha]_D = -5.6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ;  $20^\circ\text{C}$ ;  $c = 1$ ) berechnet werden.

Die mit rund 60 % *de* verlaufende Difluorcyclopropanierung des von *Z*-Crotonaldehyd abgeleiteten Dioxolans *Z*-(+)**12a** zeigt, dass diese Methode nicht ausschließlich auf *E*-konfigurierte Doppelbindungssysteme beschränkt ist.

Eine weitere in der Literatur beschriebene Methode zur asymmetrischen Cyclopropanierung unter permanenter Anbindung des chiralen *Auxiliars* ist die Verwendung von 2-Alkenyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarbonsäuredialkylestern [71 - 73], welche aus Alkenylboronsäuren mit chiralen Weinsäureestern zugänglich sind. Nach Cyclopropanierung mittels  $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn}/\text{Cu}$  und oxidativer Spaltung der Dioxaborolane können die chiralen Cyclopropylalkohole mit 40 - 70 % Ausbeute und 70 - 95 % *ee* erhalten werden.

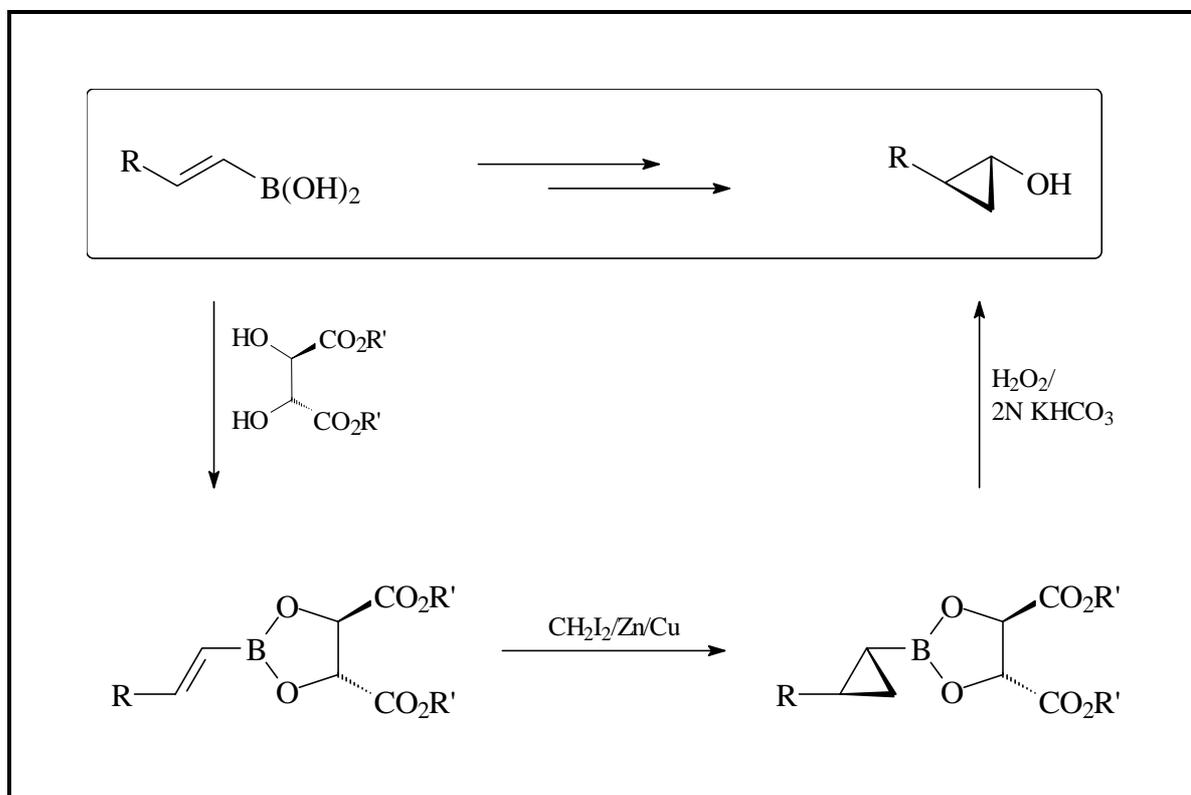
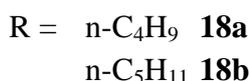
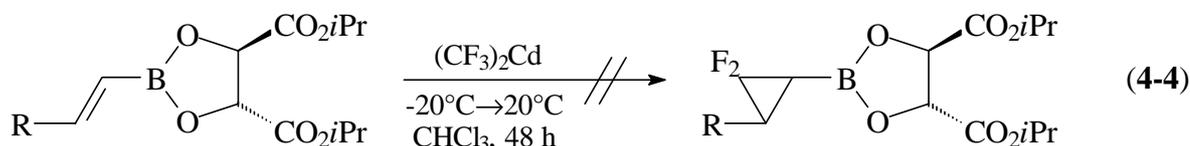


Abb. 4-2 Asymmetrische Cyclopropanierung von 1,3,2-Dioxaborolanen [71]

Diese Methode eignet sich jedoch nicht für eine asymmetrische Difluorcyclopropanierung mit Bis(trifluormethyl)cadmium, da bei Umsetzung der von 1-Hexenyl- oder 1-Heptenylboronsäure abgeleiteten 2-Alkenyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester **18a** und **18b** mit dem Cadmium-Reagenz keine Difluorcyclopropane erhalten werden konnten.

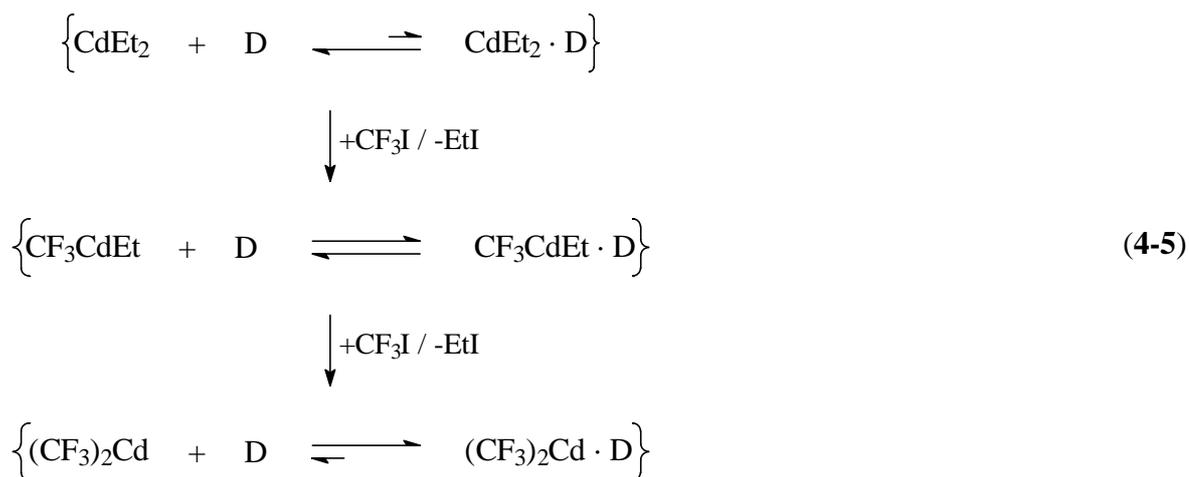


#### 4.1.1 Mechanistische Untersuchungen zur Difluorcyclopropanierung mittels CdEt<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>I

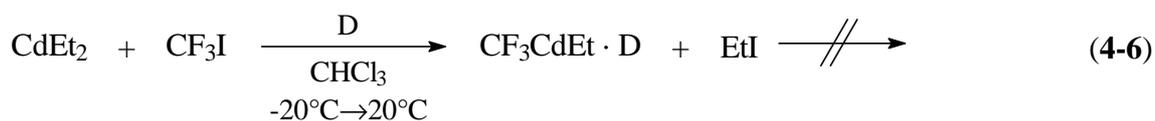
Bei den Arbeiten zur asymmetrischen Difluorcyclopropanierung mit dem System CdEt<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>I zeigte sich, dass der Diastereomeren-Überschuss dieser Umsetzungen von der eingesetzten Menge an CdEt<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>I abhängt. Beispielsweise steigt bei der Umsetzung von 2-(2-Phenylethenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester (+)**12b** der *de*-Wert von 16 % über 55 % auf 94 %, wenn das Mengenverhältnis CdEt<sub>2</sub>/Dioxolan von 2.5 über 3.0 auf 10.0 erhöht wird. Ähnliche Effekte konnten auch für die anderen 1,3-Dioxolane beobachtet werden. Beispielsweise erfolgt die Difluorcyclopropanierung des vom Zimtaldehyd abgeleiteten Dioxolan (+)**10b** bei einem molaren CdEt<sub>2</sub>/Acetal-Verhältnis von 1.3 : 1 mit 58 % *de*, bei einem Verhältnis von 2.4 : 1 hingegen mit 83 % *de*.

Andererseits zeigt die Difluorcyclopropanierung mit separat synthetisiertem Bis(trifluormethyl)cadmium keine Abhängigkeit von der relativen Menge an Cadmium-Reagenz. Selbst ein Überschuss an 2-(2-Phenylethenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylesters (+)**12b** wird durch Bis(trifluormethyl)cadmium mit rund 90 % *de* in das entsprechende Difluorcyclopropan (+)**16b** überführt. Dies lässt darauf schließen, dass die vom System CdEt<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>I durchgeführten Difluorcyclopropanierungen eventuell nicht über eine intermediäre Bildung von Bis(trifluormethyl)cadmium verlaufen.

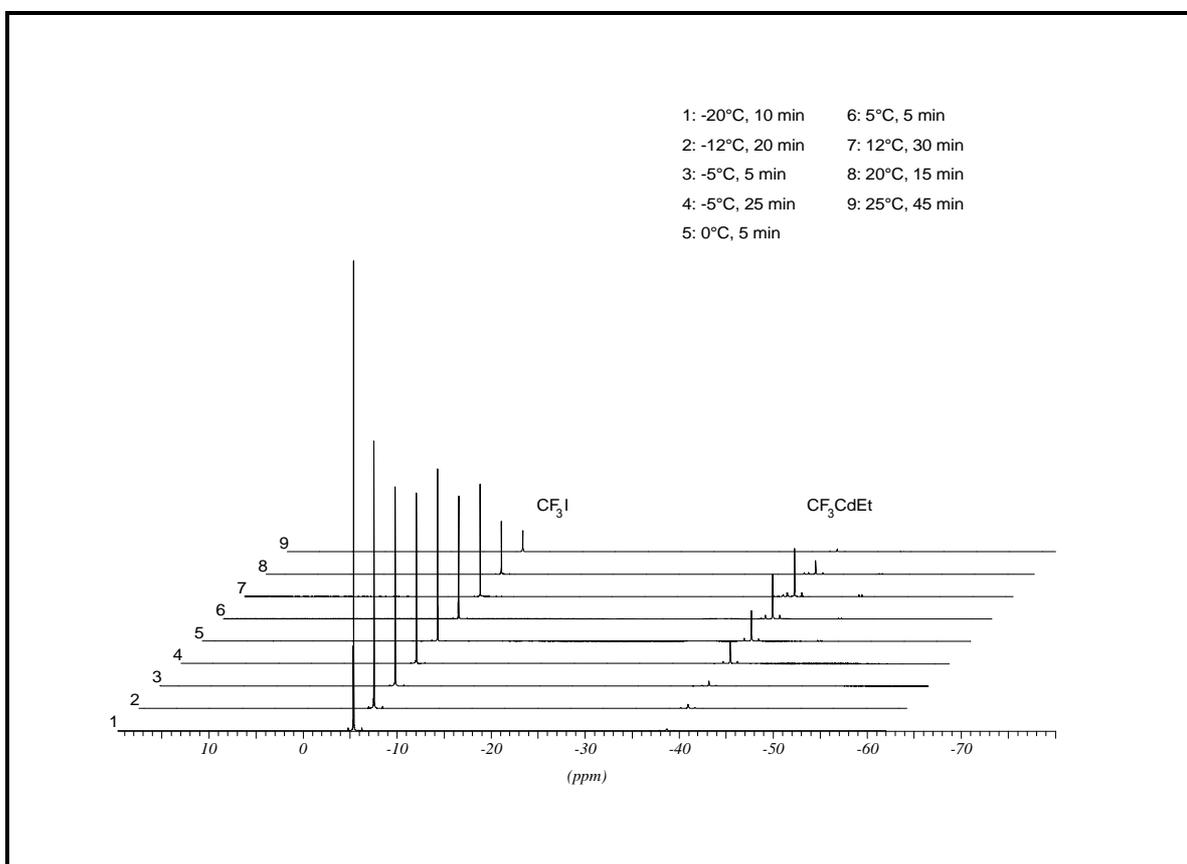
Beim zweistufigen Alkylgruppen-Austausch zwischen CdEt<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>I nach Gl. (4-5) spielt die steigenden Lewis-Acidität des Cadmiums und damit zunehmende Komplexierung eine wichtige Rolle. Die Blockade der für den Austausch erforderlichen freien Koordinationsstellen am Metall durch einen Donor bzw. das Lösungsmittel beeinflusst insbesondere die zweite Austauschstufe. So wird bei der Reaktion von CdEt<sub>2</sub> mit CF<sub>3</sub>I bei -30°C unter Verwendung des sehr schwach koordinierenden Toluol als Lösungsmittel nicht (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd sondern lediglich CF<sub>3</sub>CdEt gebildet [54].



Es ist deshalb davon auszugehen, dass in Anwesenheit der als Donoren wirkenden 1,3-Dioxolan-4,5-dicarboxylate die zweite Austauschstufe weitgehend unterdrückt wird:



D = 10-13

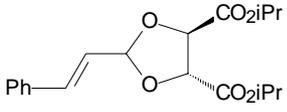
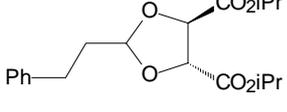
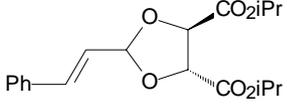


**Abb. 4-3**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen  $\text{CdEt}_2/\text{CF}_3\text{I}$  und 2-(2-Phenylethenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester (+)12b

Durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen  $\text{CdEt}_2/\text{CF}_3\text{I}$  und dem Dioxolan (+)**12b** in Chloroform- $d_1$  konnte dies bestätigt werden. Bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  setzt die Bildung von  $\text{CF}_3\text{CdEt}$  ein, welche mit steigender Temperatur beschleunigt wird. Bis zu einer Temperatur von  $+5^\circ\text{C}$  nimmt die Menge an  $\text{CF}_3\text{CdEt}$  in der Reaktionslösung stetig zu. Wird die Temperatur weiter gesteigert, erfolgt Zerfall unter Difluorcarben-Eliminierung und die Menge an  $\text{CF}_3\text{CdEt}$  nimmt wieder ab. Gleichzeitig wird die Bildung der Difluorcarben-Folgeprodukte  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $c\text{-C}_3\text{F}_6$  und (+)**16b** beobachtet. Sehr geringe Mengen an  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  sind lediglich oberhalb von  $+5^\circ\text{C}$  nachweisbar (Abbildung 4-3). Die Komplexbildung mit Übergang von linearer  $sp$ - zu tetraedrischer  $sp^3$ -Hybridisierung lässt sich auch anhand der NMR-Daten verifizieren (Tabelle 4-2). Die  $^2J(\text{CdF})$ - und  $^1J(\text{CdC})$ -Kopplungen, welche aus den charakteristischen Cadmium-Satelliten-Paaren in den  $^{19}\text{F}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhalten werden, spiegeln in erster Linie die Beteiligung des 5s-Metall-Orbitals an der chemischen Bindung wieder, so dass abnehmende Werte zunehmende Komplexierung anzeigen.

Die CdF-Kopplungen der Dioxolan-Addukte sind geringer als die des donorfreien  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ , jedoch in Übereinstimmung mit deren höheren thermischen Stabilität deutlich größer als die  $^2J(^{113/111}\text{CdF})$ -Kopplungen der Diglyme- oder Acetonitril-Addukte.

**Tabelle 4-2**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Trifluormethylcadmium-Derivate  $\text{CF}_3\text{CdR} \cdot \text{D}^a$

R	Ref.	D	$\delta(^{19}\text{F})$	$^2J(^{113/111}\text{CdF})$	$^1J(\text{CF})$
$\text{CF}_3$	[15]	-	-37.5	520.1/497.3	367.6
$\text{CF}_3$			-37.7	499.7/478.1	370.0
$\text{CF}_3$	[55]		-37.5	495.6/473.8	369.2
$\text{CF}_3^b$	[74]	2 $\text{CH}_3\text{CN}$	-36.2	466/446	
$\text{CF}_3$		Diglyme	-36.2	464.1/443.9	370.0
Et			-38.7	367.4/352.1	370.9
Et <sup>c</sup>	[15]	Diglyme	-36.7	362/347	

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ;

Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Temp.: 253 K.

<sup>b</sup> Lsgm.:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; Temp.: 310 K.

<sup>c</sup> Temp.: 298 K.

Auf der Basis dieser Ergebnisse ergeben sich für den Mechanismus der durch  $\text{CdEt}_2/\text{CF}_3\text{I}$  erfolgenden Difluorcyclopropanierung zwei Alternativen:

1.  $\text{CF}_3\text{CdEt}$  ist das difluorcyclopropanierende Intermediat, welches durch die im Vergleich zu  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  geringere Lewis-Acidität des Cadmiums nur schwach an das chirale Substrat koordiniert. Bei Einsatz eines großen Überschusses an  $\text{CdEt}_2/\text{CF}_3\text{I}$  wird das Gleichgewicht zwischen koordinierter und freier Spezies zugunsten des Addukts verschoben und die  $\text{CF}_2$ -Addition verläuft asymmetrisch.
2. Die Difluorcyclopropanierung erfolgt durch  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ ; zur Erzwingung der Diastereoselektivität ist das Reagenz jedoch in Konzentrationen nötig, welche erst bei einem Überschuss an  $\text{CdEt}_2/\text{CF}_3\text{I}$  erreicht werden.

Ein Indiz für die Difluorcyclopropanierung durch  $\text{CF}_3\text{CdEt}$  wurde durch die Umsetzung eines 10 molaren Überschusses von Dioxolan (+)12b mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  gewonnen: Die Umsetzung zeigt keine Abhängigkeit von der relativen Menge an Cadmium-Reagenz, das Alken wurde mit rund 90 % *de* in das Difluorcyclopropan (+)16b überführt.

#### 4.1.2 Untersuchungen zur Abspaltung des chiralen Auxiliars

Bei den von Yamamoto *et al.* durchgeführten Untersuchungen konnte das über eine Acetal-Funktion gebundene *Auxiliar*, Diisopropyltartrat, nach erfolgter Cyclopropanierung unter Säurekatalyse hydrolytisch abgespalten und damit ein chiraler Cyclopropylaldehyd erhalten werden [68, 69]. Dieses Vorgehen kann nicht auf die synthetisierten 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate übertragen werden, da diese gegenüber einer hydrolytischen Spaltung wesentlich weniger reaktiv sind. In Toluol als Lösungsmittel konnten selbst nach 72 stündigem Erhitzen unter Rückfluss mit *p*-Toluolsulfonsäure/Wasser keine Hinweise auf eine Acetalspaltung erhalten werden. Die 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate **14-17** konnten hierbei wieder vollständig zurückgewonnen werden. Auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, 10 %iger Schwefelsäure oder 10 %iger Trifluoressigsäure bleibt die Acetalfunktion erhalten.

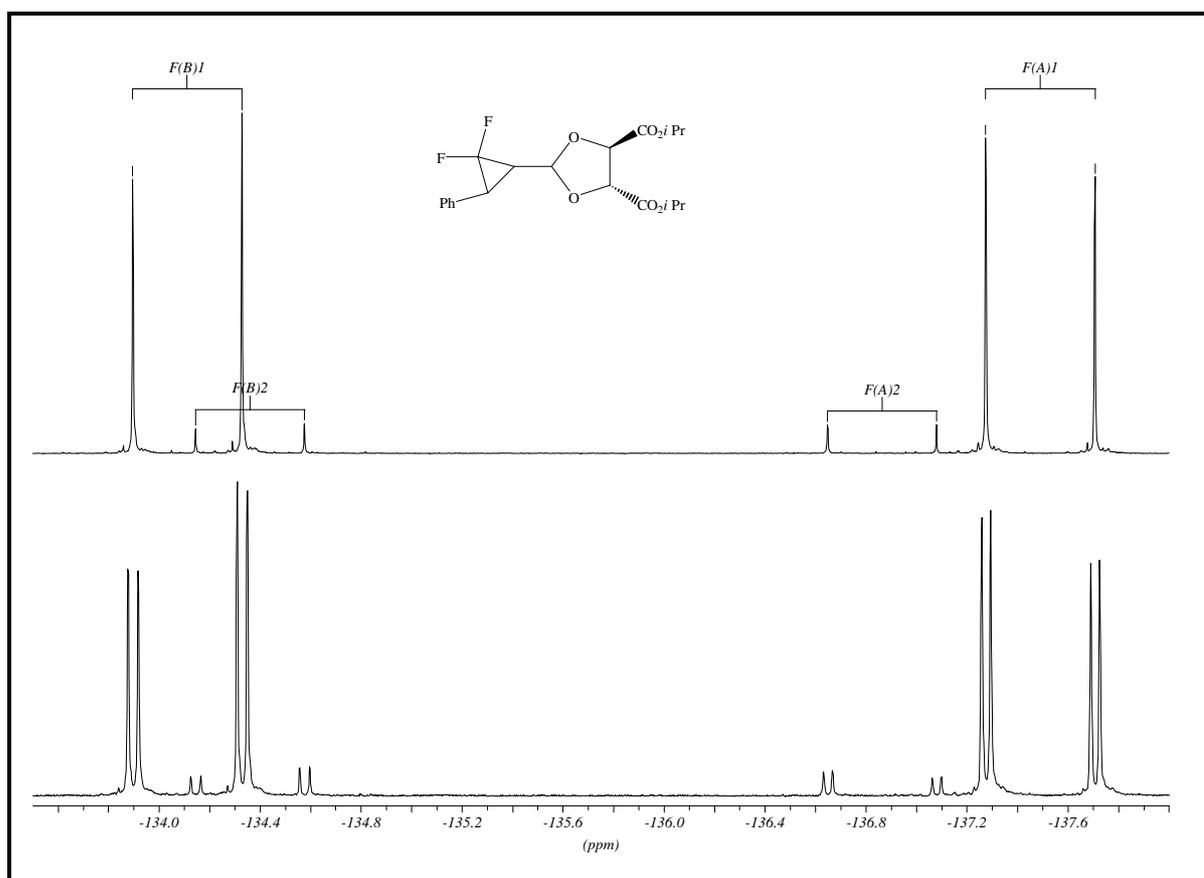
Weitere Untersuchungen zur Reaktivität der 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate sind in Kapitel 8 beschrieben.

## 4.2 NMR-Spektren der 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane

Die Tabellen **9-5** bis **9-7** geben einen Überblick über die charakteristischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Daten der 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind in den Tabellen **9-8** bis **9-12** aufgeführt.

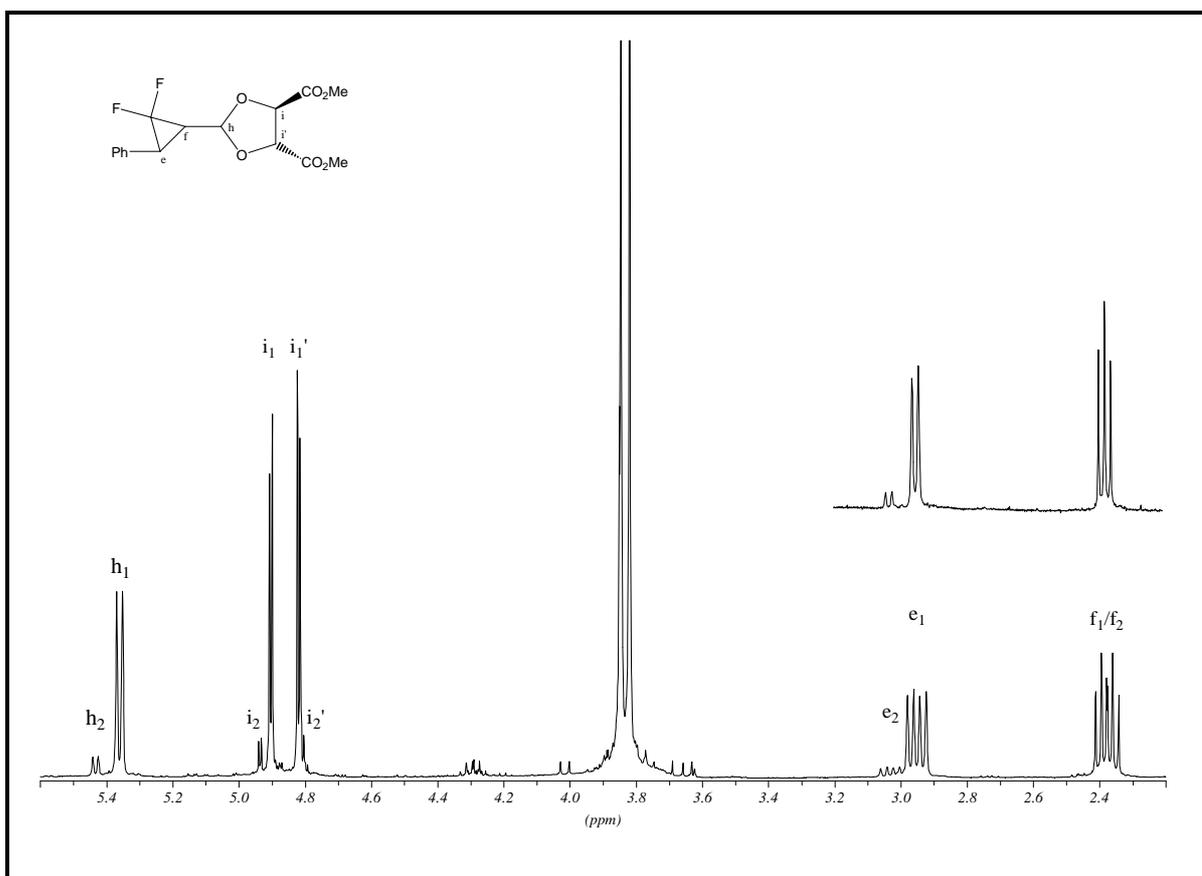
Die Difluorcyclopropane **14-17** leiten sich mit Ausnahme von **Z-(+)****16a** von *E*-konfigurierten Doppelbindungssystemen ab. Die  $^{19}\text{F}$ -Resonanzfrequenzen liegen im für  $\text{CF}_2$ -Gruppierungen typischen Bereich von 130 bis 145 ppm. Die geminalen  $^2J(\text{FF})$ -Kopplungen betragen ca. 165 Hz, die  $^1J(\text{CF})$ -Kopplungen ca. 290 Hz und die *cis*- $^3J(\text{HF})$ -Kopplungen nehmen Werte von 12-16 Hz an, während *trans*- $^3J(\text{HF})$ -Kopplungen nicht aufgelöst werden konnten.

Abbildung **4-4** zeigt das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des aus dem cyclischen Acetal (**+**)**12b** erhaltenen Diastereomerenpaares (**+**)**16b**. Die Resonanzfrequenzen der beteiligten vier Fluor-Atome sind deutlich verschieden, so dass der Diastereomeren-Überschuss direkt durch Integration bestimmt werden kann.



**Abb. 4-4**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.5 MHz) des Diastereomerenpaares (**+**)**16b** mit erkennbarer *cis*- $^3J(\text{HF})$ -Kopplung (oben) bzw. mit Breitband-Protonenentkopplung (unten); F(A/B)1: Diastereomer 1; F(A/B)2: Diastereomer 2.

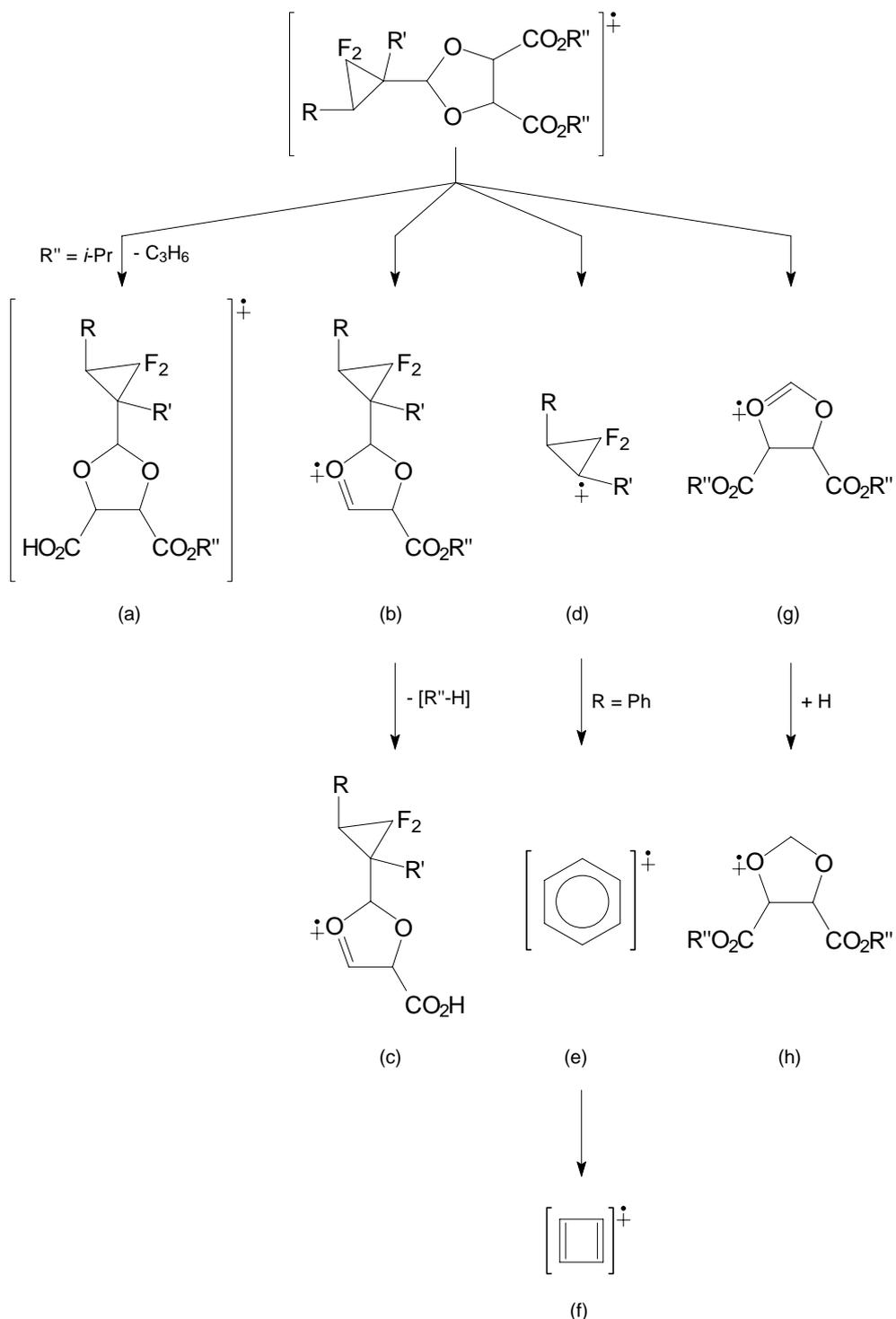
Auch aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren kann das Verhältnis beider Diastereomere direkt durch Integration ermittelt werden. Die in Abbildung 4-5 gezeigten Ausschnitte aus einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Diastereomeren-Gemisches sind charakteristisch für die synthetisierten Difluorcyclopropane. Das Proton (e) und (h), sowie die diastereotopen Protonen (i) und (i') des 1,3-Dioxolanringes weisen in den einzelnen Diastereomeren jeweils deutliche Verschiebungsdifferenzen auf.



**Abb. 4-5** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz) von (+)-15b. Die Resonanzsignale der Protonen (e) und (f) des Difluorcyclopropanringes sind mit (rechts oben) bzw. ohne (rechts unten)  $^{19}\text{F}$ -Breitbandentkopplung gezeigt; 1/2: Diastereomer 1/2

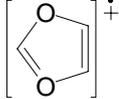
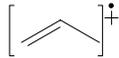
### 4.3 Massenspektren der 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane

Die 2-(Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane zeigen im Massenspektrum (EI, 70 eV) charakteristische Fragmentierungskaskaden. Die Stabilisierung der Molekülonen verläuft bevorzugt unter Abspaltung des Cyclopropanrings (Tabelle 4-3). Das resultierende 1,3-Dioxolylium-Kation stabilisiert sich durch CO-Eliminierung, sowie durch Eliminierung von Propen, Ethen bzw. Methylen und anschließendem CO-Verlust.



(4-7)

**Tabelle 4-3** Charakteristische Fragmente der Difluorcyclopropane **14-16** (EI, 70 eV) <sup>a</sup>

Verb. R; R''	<b>14a</b>		<b>15a</b>		<b>16a</b>		<b>14b</b>		<b>15b</b>		<b>16b</b>	
	Me; Me		Me; Et		Me; <i>i</i> -Pr		Ph; Me		Ph; Et		Ph; <i>i</i> -Pr	
Fragm. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>c</sup>	m/z	Int. <sup>c</sup>	m/z	Int. <sup>c</sup>	m/z	Int. <sup>c</sup>	m/z	Int. <sup>c</sup>	m/z	Int. <sup>c</sup>
[M] <sup>+</sup>	280	<i>d</i>	308	<i>d</i>	336	<i>d</i>	342	1.6	370	1.7	398	1.2
a	-	-	-	-	294	5.4	-	-	-	-	356	3.6
b	221	3.3	235	4.0	249	12.4	283	1.7	297	14.6	311	2.8
c	207	<i>d</i>	207	<i>d</i>	207	49.9	269	2.8	269	<i>d</i>	269	18.2
d	91	17.8	91	13.9	91	17.3	153	20.8	153	55.0	153	18.9
e	-	-	-	-	-	-	77	11.7	77	27.7	77	13.8
f	-	-	-	-	-	-	51	4.6	51	3.1	51	<i>d</i>
g	189	100	217	100	245	72.4	189	100	217	<i>d</i>	245	38.6
h	190	3.9	218	2.2	246	8.9	190	4.1	218	100	246	3.2
	71	10.8	71	17.3	71	55.3	71	4.1	71	28.3	71	11.1
[CO <sub>2</sub> R] <sup>+</sup>	59	83.8	73	19.9	87	15.0	59	37.1	73	4.9	87	4.9
	-	-	-	-	43	100	-	-	-	-	43	100

<sup>a</sup> Weiter Fragmente sind im experimentellen Teil (Kapitel 10.5) aufgeführt.

<sup>b</sup> Zur Nomenklatur der Fragmente vgl. Gl. 4-7.

<sup>c</sup> Intensitäten in [%]

<sup>d</sup> Nicht beobachtet

#### 4.4 Difluorcyclopropanierung von Propen-3-ol-Derivaten

Neben den Methoden mit kovalent gebundenen chiralen *Auxiliaren* wurden auch asymmetrische *Simmons-Smith*-Cyclopropanierungen entwickelt, bei denen freie chirale Liganden eingesetzt werden. Diese Verfahren wurden bisher erfolgreich nur an Allylalkoholen durchgeführt [14].

Das aus Zimtalkohol, Diethylzink (1.1 Äquivalente) und Diethyltartrat (1.1 Äquivalente) erhaltene Intermediat (vgl. Abb. 4-6) konnte unter *Furukawa*-Bedingungen mit 70 bis 80 %*ee* cyclopropaniert werden [75].

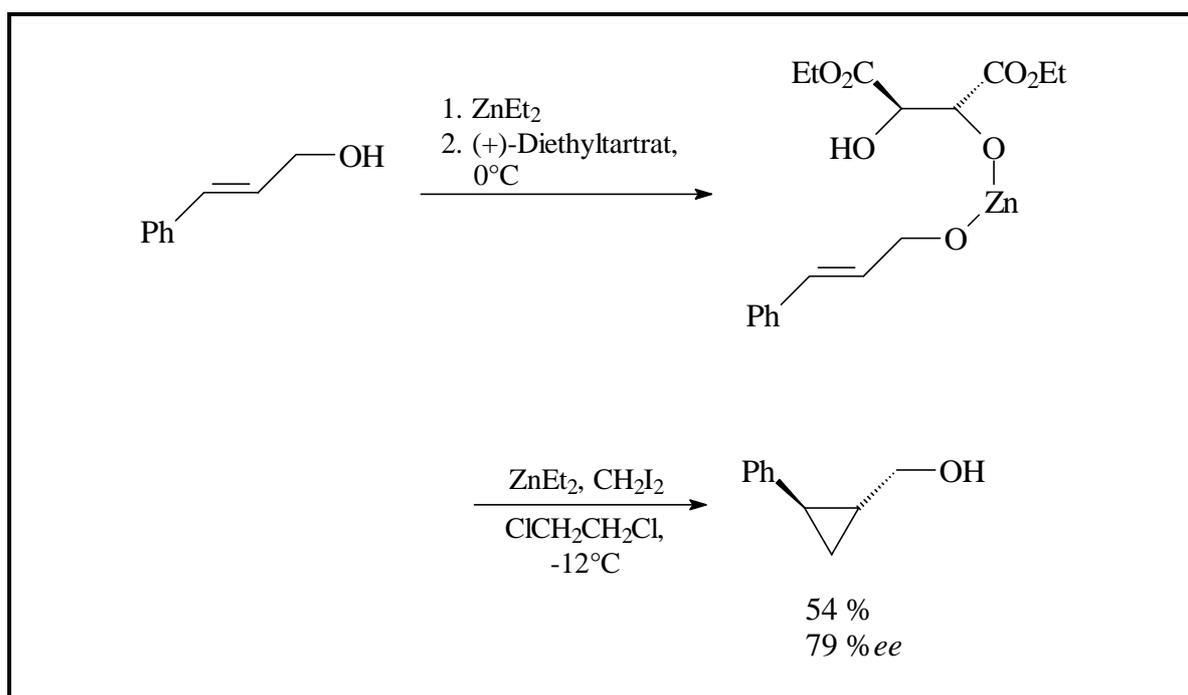
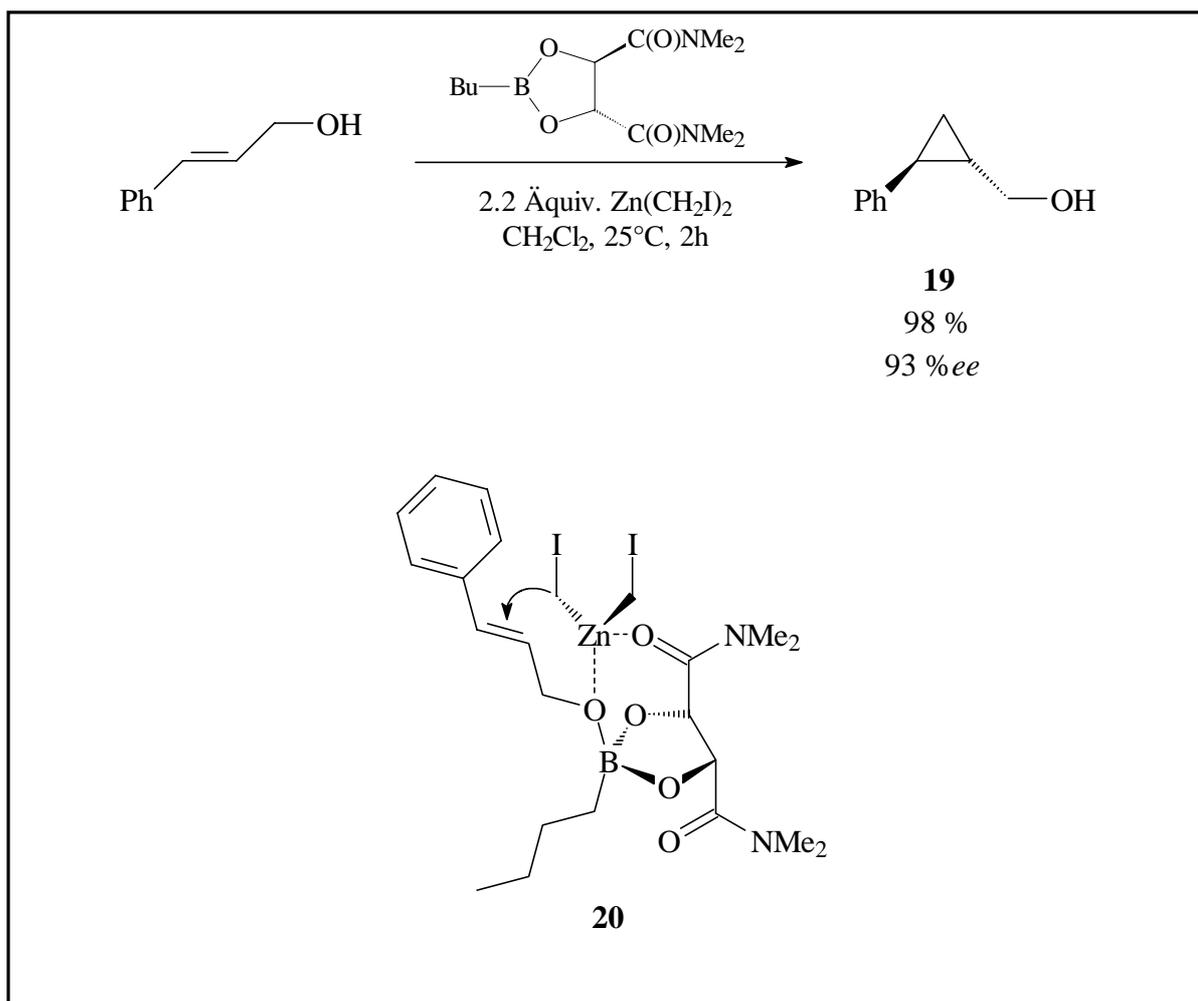


Abb. 4-6 Asymmetrische Cyclopropanierung nach *Fujisawa* [75]

Die Gruppe um *Kobayashi* konnte mit substöchiometrischen Mengen an chiralen *trans*-Cyclohexan-(1,2)-disulfonamiden erfolgreich asymmetrische Cyclopropanierungen mit 70 bis 95 %*ee* durchführen [76].

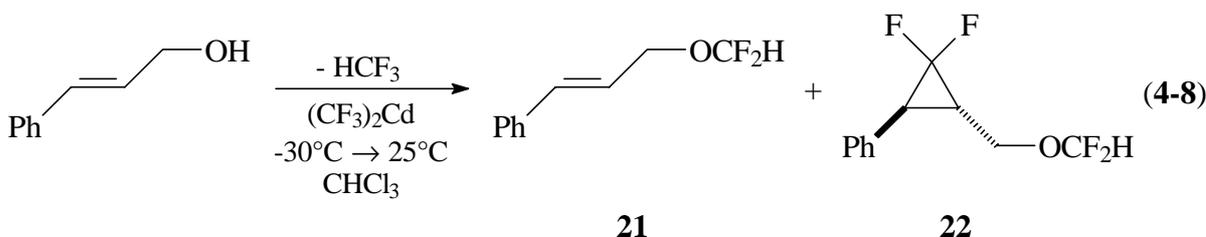
In einem von *Charette* entwickelten Syntheseverfahren für Cyclopropylmethanole wird die asymmetrische Induktion einer Cyclopropanierung durch die gleichzeitige Anbindung eines Lewis-basischen Allylalkohols und eines Lewis-aciden Carbenoids an einen chiralen ambivalenten Boronsäureester erreicht [77]. Auf diese Weise können die entsprechenden Cyclopropylmethanole **19** mit rund 90 %*ee* erhalten werden (Abb. 4-7).



**Abb. 4-7** Asymmetrische Cyclopropanierung nach *Charette* [77]

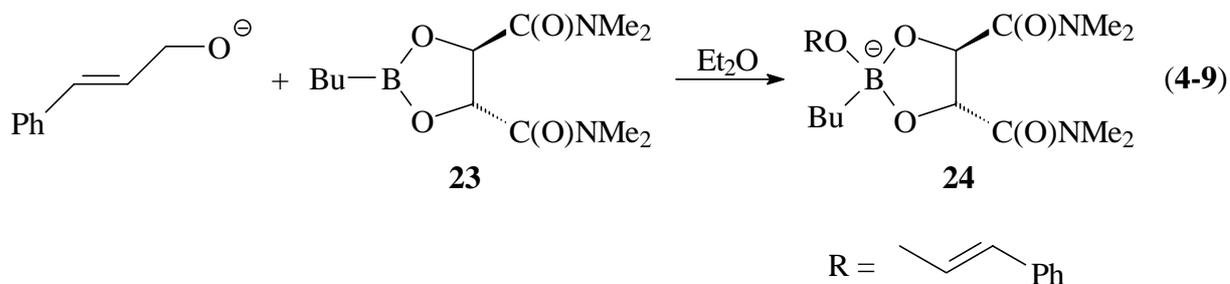
Allerdings deutet bereits die Darstellung von Difluormethylethern aus Alkoholen mittels Bis(trifluormethyl)cadmium (vgl. Kapitel 5) auf die Schwierigkeiten hin, welche bei einer asymmetrischen Difluorcyclopropanierung mit chiralen Liganden zu erwarten sind.

Der Versuch, Zimtalkohol unter racemischen Bedingungen durch Reaktion mit Bis(trifluormethyl)cadmium zu difluorcyclopropanieren, führt zu einem Produktgemisch aus Cinnamyl difluormethylether **21**, *trans*-1,1-Difluor-2-(difluormethoxy)methyl-3-phenylcyclopropan **22** und großen Mengen an Trifluormethan.



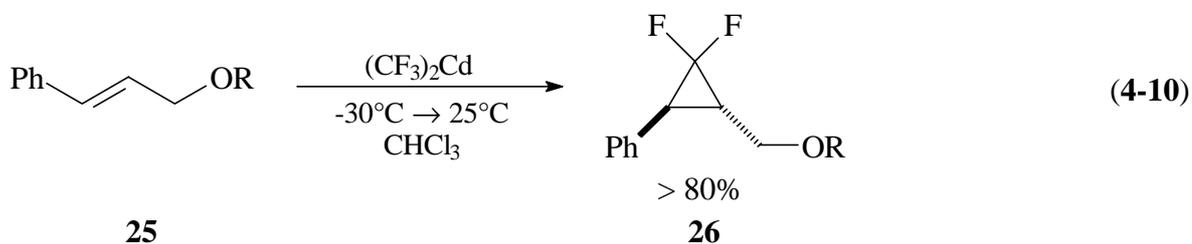
Durch die Verwendung von Allylalkoholaten könnte die Entwicklung von Trifluormethan vermindert bzw. völlig vermieden werden. Alle Versuche zur Difluorcyclopropanierung von Allylalkoholaten scheiterten jedoch. Bei der Umsetzung von  $\text{PhCH=CHCH}_2\text{OM}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, CdEt, ZnEt, MgBr}$ ) konnten  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch lediglich Spuren an Difluorcyclo-

propanen nachgewiesen werden. Es erfolgt hauptsächlich Oligomerisierung von Difluorcarben zu  $C_2F_4$  und  $c-C_3F_6$ , welche in großen Mengen gefunden werden können. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass sich Allylalkoholate generell nicht zur Difluorcyclopropanierung mittels donorfreiem Bis(trifluormethyl)cadmium eignen. Das dem *Charette*-Verfahren zugrunde liegende Borat **24** wurde daher separat aus dem Boronsäureester **23** und Zimtalkoholat synthetisiert.



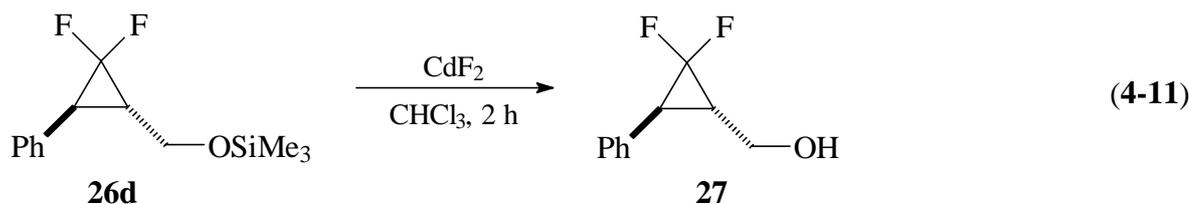
Bei der Umsetzung von **24** mit  $(CF_3)_2Cd$  konnten jedoch keine Anzeichen einer Difluorcyclopropanierung gefunden werden. Es erfolgt lediglich Oligomerisierung von Difluorcarben zu  $C_2F_4$  und  $c-C_3F_6$ .

Eine Alternative besteht in der Verwendung von Allylethern. Die vom Zimtalkohol abgeleiteten Ether **25a-e** können nahezu quantitativ in die entsprechenden *gem*-Difluorcyclopropane **26a-e** überführt werden. Mit  $R = SnMe_3$  wird hauptsächlich  $CF_3SnMe_3$  gebildet.

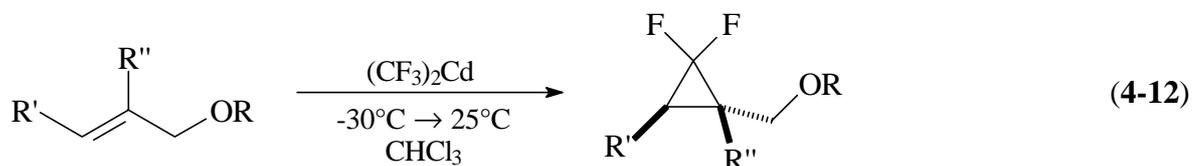


R = Me (**a**), Et (**b**),  $CH_2Ph$  (**c**),  $SiMe_3$  (**d**),  $SiPh_3$  (**e**)

Im Falle der Silylether **25d** und **25e** muss das bei der Reaktion gebildete Cadmiumfluorid abgetrennt werden, da ansonsten eine Fluorid-initiierte Silyletherspaltung eintritt und teilweise der freie Alkohol **27** gebildet wird.

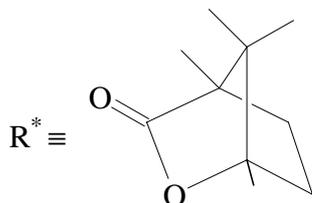
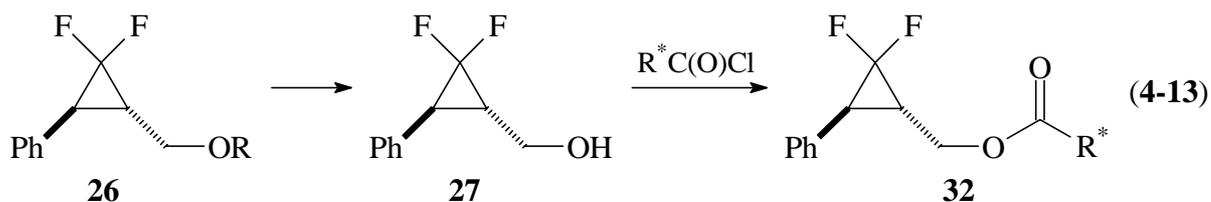


In analoger Weise können unter racemischen Bedingungen auch die Derivate von Crotyl- und  $\alpha$ -Methylzimtalkohol mittels Bis(trifluormethyl)cadmium in die entsprechenden *gem*-Difluorcyclopropane überführt werden.



R	R'	R''	Alken	Difluorcyclopropan
Me	Me	H	<b>28a</b>	<b>29a</b>
Ac	Me	H	<b>28b</b>	<b>29b</b>
Me	Ph	Me	<b>30a</b>	<b>31a</b>
Et	Ph	Me	<b>30b</b>	<b>31b</b>
Ac	Ph	Me	<b>30c</b>	<b>31c</b>

Um Aussagen über die asymmetrische Induktion einer Reaktion treffen zu können, ist eine analytische Racematspaltung der Difluorcyclopropane erforderlich. Alle Versuche, die Racemate mittels chromatographischen Methoden zu trennen, scheiterten ebenso wie der Versuch den Enantiomergehalt mit Hilfe von chiralen Verschiebungsreagenzien NMR-spektroskopisch zu bestimmen. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der asymmetrischen Induktion besteht in der Anbindung eines chiralen *Auxiliars*, beispielsweise durch Etherspaltung und anschließende Veresterung mit einem chiralen Säurechlorid wie (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid. Das resultierende Diastereomerenpaar **32** ist in der Regel leicht zu analysieren.



Gängige Verfahren zur Spaltung von Methylethern, wie die Umsetzung mit Trimethyliodsilan [78], führen jedoch zur Öffnung des Difluorcyclopropanrings (vgl. Kapitel 8).

Besser geeignet sind die Silylether, welche sich mit Tetraalkylammoniumfluorid quantitativ spalten lassen [79]. Der resultierende Alkohol **27** kann mit (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid in

das Diastereomerenpaar **32** überführt werden, dessen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen für eine quantitative Bestimmung ausreichend separiert sind.

**Tabelle 4-4** Difluorcyclopropanierung der Cinnamylether **25d** und **25e** unter Verwendung chiraler Liganden

**(4-14)**

R	Ligand	$n^a$ (Alken)	$n^a$ (Ligand)	$n^a$ (( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{Cd}$ )	% <i>ee</i> <sup>b</sup>
SiMe <sub>3</sub> <b>25d</b>		<b>23</b>	1.3	1.3	-
SiMe <sub>3</sub> <b>25d</b>		<b>33</b>	1.3	1.3	< 10
SiMe <sub>3</sub> <b>25d</b>		<b>34a</b>	1.3	1.0	< 10
		1.3	1.3	5.0	< 10
		1.3	0.5	1.7	< 10
SiMe <sub>3</sub> <b>25d</b>		<b>35a</b>	1.3	1.3	< 10
		1.3	1.3	5.0	< 10
		1.3	0.6	1.7	< 10
SiMe <sub>3</sub> <b>25d</b>		<b>36</b>	1.3	1.3	< 10
SiMe <sub>3</sub> <b>25d</b>		<b>37</b>	1.3	1.3	15.0
		1.3	1.3	7.4	22.4
SiPh <sub>3</sub> <b>25e</b>		<b>37</b>	1.3	1.3	< 10
		1.3	1.3	7.4	< 10

<sup>a</sup> Eingesetzte Menge in [mmol].

<sup>b</sup> *Enantiomeric excess*, NMR-spektroskopisch nach Etherspaltung und Veresterung mit (-)-Camphorsäurechlorid bestimmt.

Die Versuche zur asymmetrischen Difluorcyclopropanierung von Cinnamyltrimethylsilylether **25d** wurden mit verschiedenen, teilweise bei der asymmetrischen Difluorcyclopropanierung erfolgreich erprobten, chiralen Liganden durchgeführt. Neben dem von *Charette* verwendeten N,N,N',N'-Tetramethyl-(4*S*,5*S*)-(-)-1-butyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-diamid **23** [77] wurden

ein *trans*-(*R,R*)-Cyclohexan-(1,2)-disulfonamid **33**, Diisopropyl-(4*S*,5*S*)-(-)-2-butyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat **34**, (4*S*)-(-)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäuremethylester **35a**, (-)-Menthylacetat **36** und Phthalsäuredi(-)-menthylester **37** auf ihre Fähigkeit zur asymmetrischen Induktion überprüft. Dazu wurde (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd in Gegenwart des Cinnamyltrimethylsilylethers **25d** sowie des chiralen Liganden in Chloroform thermisch zersetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Infolge der Komplexbildung durch das chirale Reagenz wird die thermische Stabilität des Bis(trifluormethyl)cadmiums erhöht, so dass bis zur vollständigen Zersetzung des Cadmium-Reagenzes und damit auch bis zur vollständigen Difluorcyclopropanierung des Alkens nun wesentlich höhere Reaktionszeiten von 36 bis 48 Stunden nötig sind. Eine partielle Spaltung des Silylethers durch Cadmiumfluorid lässt sich nun nicht mehr unterbinden, so dass das Reaktionsprodukt zu rund 20 % den freien Alkohol **27** enthält. Da im nachfolgenden Syntheseschritt die Spaltung der Silylether **26d** und **26e** erfolgt, wurden keine Versuche unternommen den Alkohol **27** aus dem Silylether abzutrennen.

Das Dioxoborolan **23** ist als Ligand ungeeignet, da es mit dem Cadmium-Reagenz unter Bildung mehrerer fluorhaltigen Borverbindungen reagiert, welche jedoch nicht näher untersucht wurden.

Die Difluorcyclopropanierungen wurden mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen an Cadmium-Reagenz, Ligand und Cinnamylether durchgeführt. Mit Ausnahme des Phthalsäuredi(-)-menthylesters **37**, bei dem eine geringfügige, mit zunehmendem Cd-Reagenz:Ligand-Verhältnis steigende asymmetrische Induktion festgestellt werden konnte, zeigte keiner der getesteten chiralen Liganden eine asymmetrische Induktion.

Wahrscheinlich wird eine wirkungsvolle Koordination des chiralen Bis(trifluormethyl)cadmium-Ligand-Adduktes an Cinnamyltrimethylsilylether **25d** durch die sterische Abschirmung des Sauerstoff-Atoms durch die Trimethylsilyl-Gruppe verhindert. Legt man den für das *Charette*-Syntheseverfahren postulierten Übergangszustand **20** zugrunde, ist diese Koordination jedoch unabdingbar für eine hohe asymmetrische Induktion. Um diese Vermutung zu stützen, wurde Cinnamyltriphenylsilylether **25e** unter Zusatz von Phthalsäuredi(-)-menthylester **37** difluorcyclopropaniert und der Enantiomeren-Überschuss dieser Umsetzung nach dem schon beschriebenen Verfahren bestimmt. Aufgrund des wesentlich höheren sterischen Anspruchs der Triphenylsilyl- gegenüber der Trimethylsilyl-Gruppe müßte nach obiger These der Enantiomeren-Überschuss der Difluorcyclopropanierung weiter zurückgehen. In der Tat findet man für diese Umsetzung einen deutlich geringeren *ee*-Wert (< 10%).

**Tabelle 4-5** Difluorcyclopropanierung von Cinnamylacetat **25f** unter Verwendung chiraler Liganden

**25f** **26f** **(4-15)**

Ligand		n <sup>a</sup> (Alken)	n <sup>a</sup> (Ligand)	n <sup>a</sup> ((CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd)	% ee <sup>b</sup>
	<b>33</b>	1.0	1.0	1.3	13.4
	<b>34a</b>	1.0	1.0	1.3	15.3
	<b>34b</b>	1.0	1.0	1.3	12.2
	<b>35a</b>	1.0	1.0	1.3	< 10
	<b>35a</b>	1.0	1.0	1.3	< 10
	<b>36</b>	1.0	1.0	1.3	< 10
	<b>37</b>	2.0	5.2	5.2	15.0

<sup>a</sup> Eingesetzte Menge in [mmol].<sup>b</sup> *Enantiomeric excess*, NMR-spektroskopisch nach Esterspaltung und Veresterung mit (-)-Camphorsäurechlorid bestimmt.

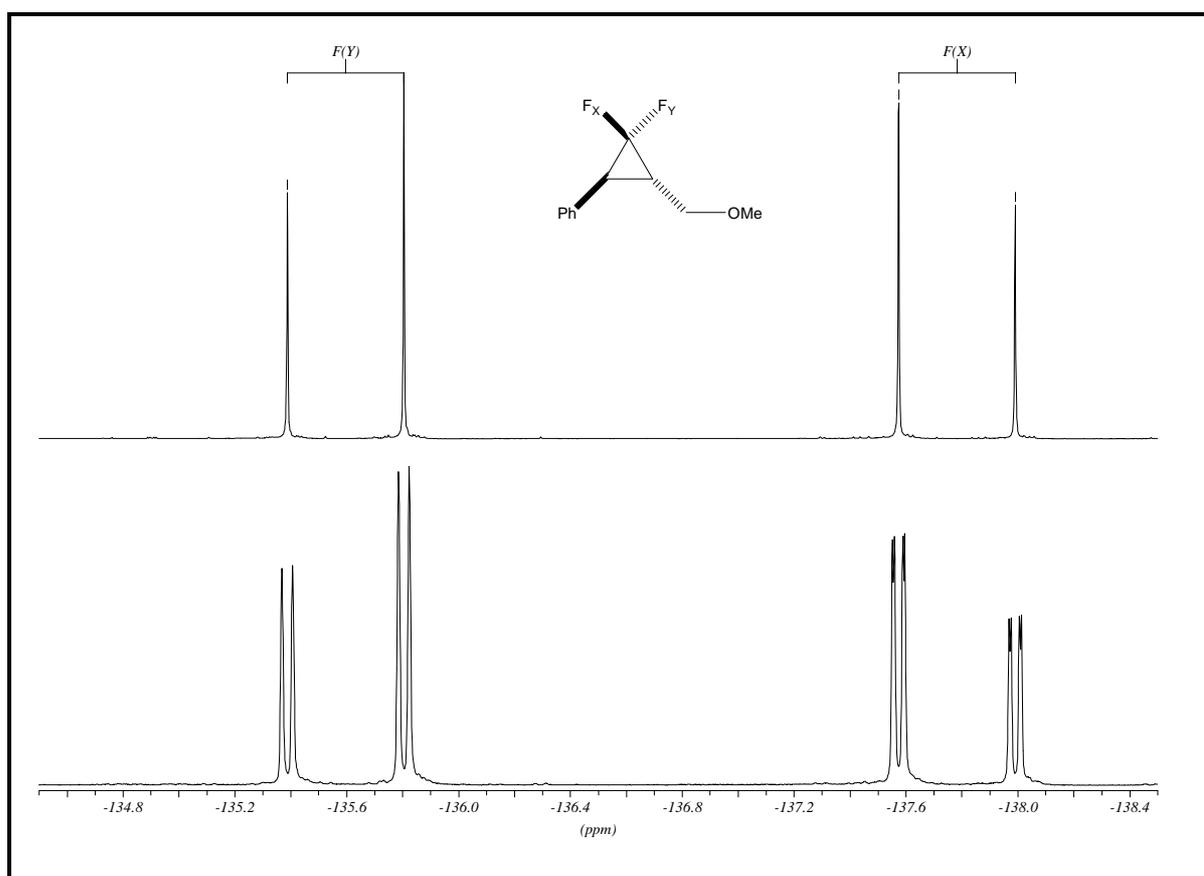
Eine weitere Derivatisierungsmöglichkeit besteht in der Verwendung von Estern. Cinnamylacetat **25f**, Crotylacetat **28b** und  $\alpha$ -Methylcinnamylacetat **30c** werden durch donorfreies Bis(trifluormethyl)cadmium quantitativ in die 2-(Acetoxymethyl)-1,1-difluorcyclopropane **26f**, **29b** und **31c** überführt, die mit über 90 % Ausbeute isoliert werden konnten.



## 4.5 NMR-Spektren der (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate

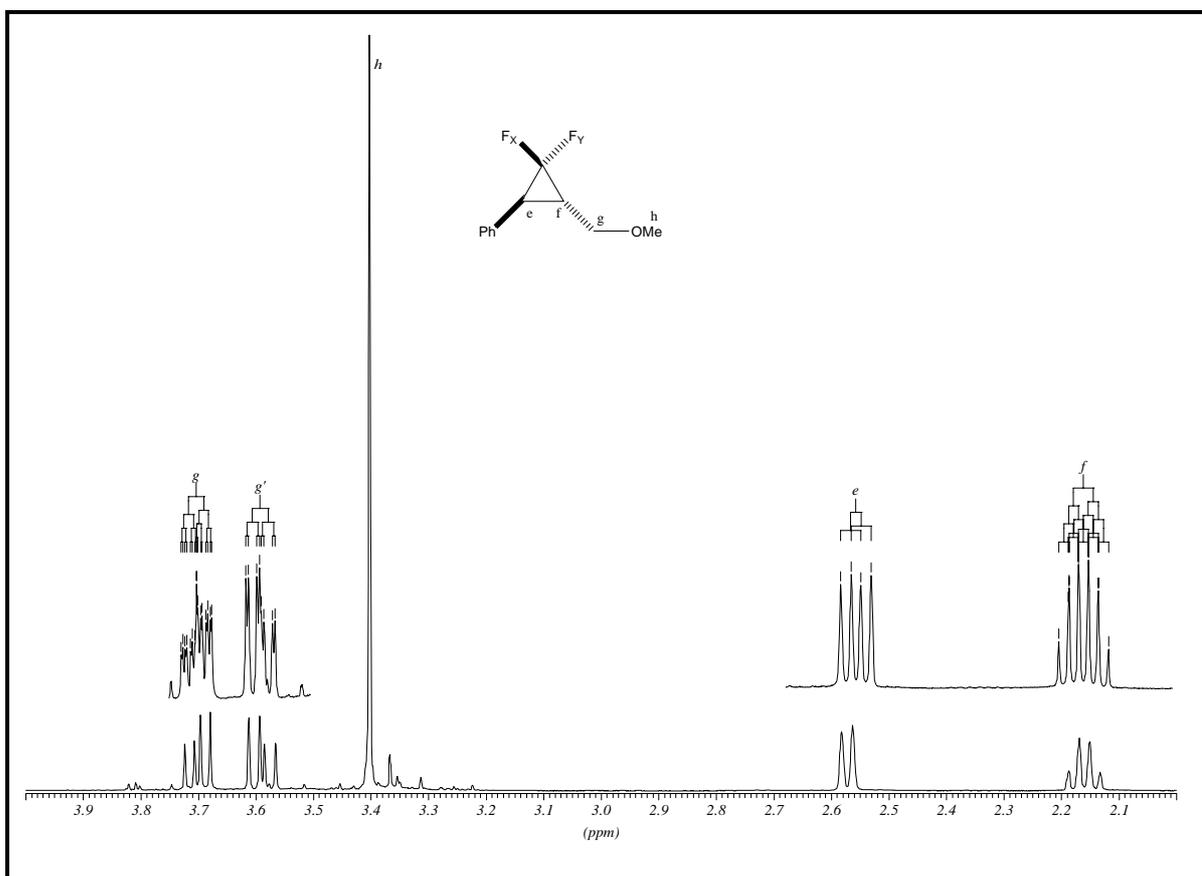
Die NMR-spektroskopischen Daten der (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate sind tabellarisch in Kapitel 9.6 aufgeführt.

Die NMR-Spektren der (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate sind prinzipiell denen der 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane sehr ähnlich, wobei sich alle synthetisierten Difluorcyclopropane von *E*-konfigurierten Doppelbindungssystemen ableiten. Die Differenz der chemischen Verschiebung der chemisch inäquivalenten Fluor-Atome beträgt bei den von Crotyl- und Zimtalkohol abgeleiteten Difluorcyclopropane ca. 2 ppm. Im Falle der von  $\alpha$ -Methylzimtalkohol abgeleiteten Difluorcyclopropane steigt diese Differenz durch den Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe am Dreiring auf rund 12 ppm. Die Resonanzfrequenzen der Fluor-Atome liegen zwischen  $-131$  und  $-143$  ppm und sind damit erneut im typischen Bereich für  $\text{CF}_2$ -Gruppierungen. Die geminalen  $^2J(\text{FF})$ -Kopplungen betragen wiederum ca. 157 - 159 Hz, die  $^1J(\text{CF})$ -Kopplungen rund 290 Hz und die *cis*- $^3J(\text{HF})$ -Kopplungen nehmen Werte von 12 - 14 Hz an. Typischer Weise konnten in der Regel keine *trans*- $^3J(\text{HF})$ -Kopplungen aufgelöst werden. Abbildung 4-8 zeigt exemplarisch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 1,1-Difluor-2-methoxymethyl-3-phenylcyclopropan **26a**.



**Abb. 4-8**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.5 MHz) von 1,1-Difluor-2-methoxymethyl-3-phenylcyclopropan **26a**. Im oberen Teil ist das  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelte Spektrum abgebildet.

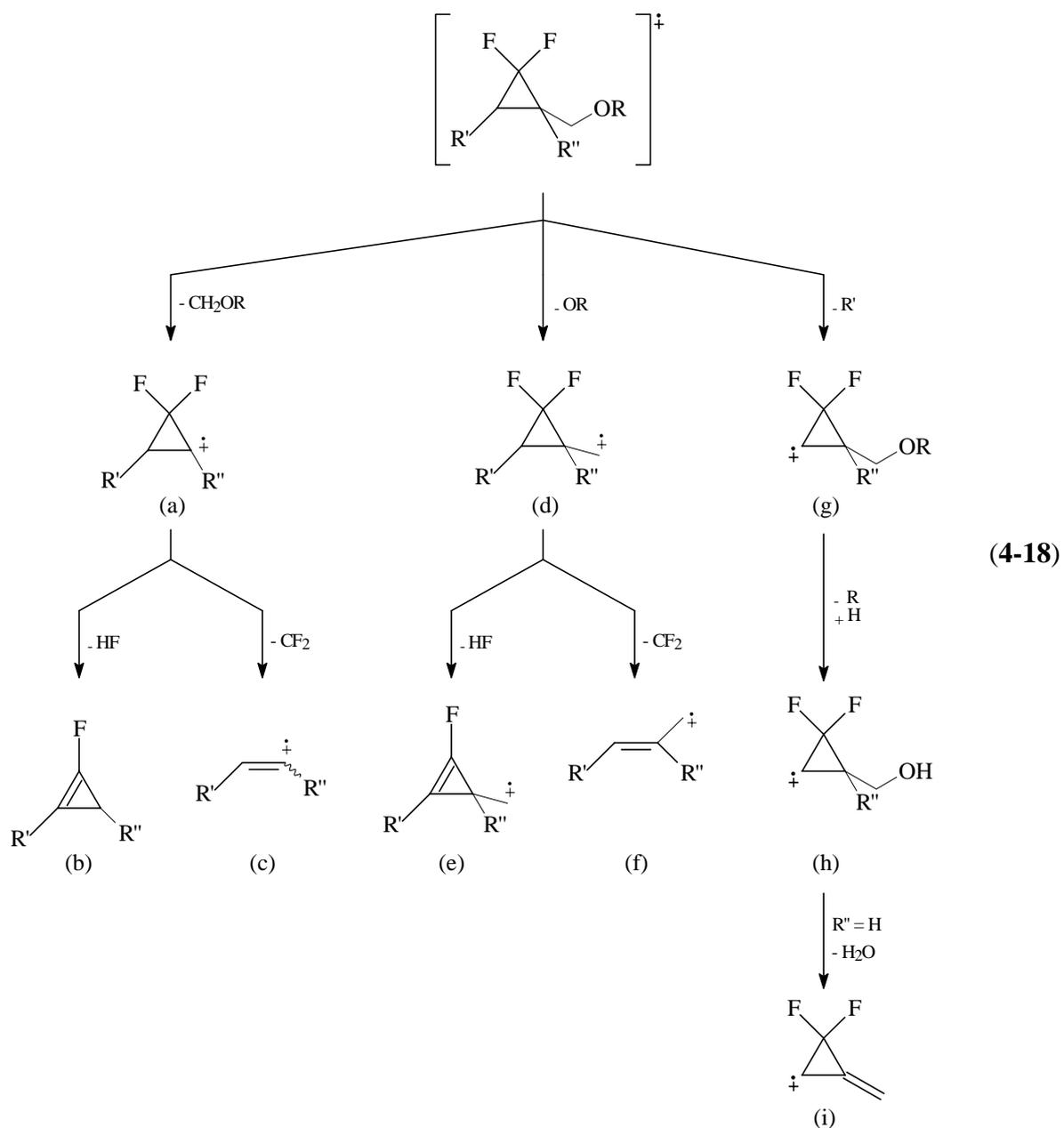
Die in Abb. 4-9 wiedergegebenen Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,1-Difluor-2-methoxymethyl-3-phenylcyclopropan **26a** sind charakteristisch für die synthetisierten Difluorcyclopropane. Die Äquivalenz der beiden Methylenprotonen (g) in 2-Position des Dreirings wird durch die benachbarten Chiralitätszentren aufgehoben. Diese Protonen stellen daher ein AB-Subsystem dar, woraus insgesamt ein ABMNXY-Spinsystem für das Molekül resultiert. Die Auswertung wird dadurch erleichtert, dass die Protonen (e) und (f) des Dreirings nur schwach gekoppelt sind und ihre Signalgruppen daher nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet werden können. Das  $^{19}\text{F}$ -breitbandentkoppelte  $^1\text{H}$ -Spektrum von 1,1-Difluor-2-methoxymethyl-3-phenylcyclopropan **26a** zeigt daher das Linienmuster eines ABMX-Spinsystems.

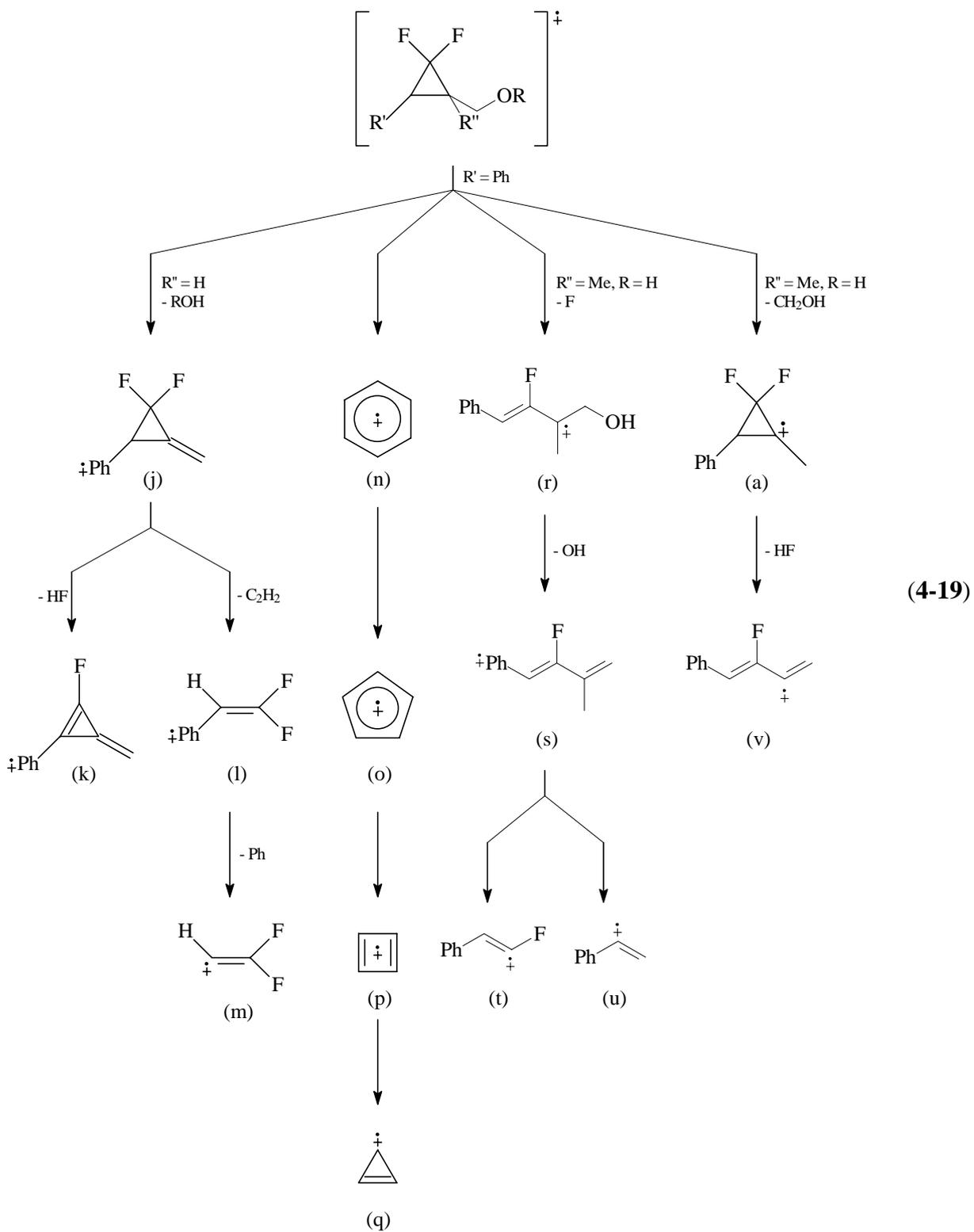


**Abb. 4-9** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.13 MHz) von 1,1-Difluor-2-methoxymethyl-3-phenylcyclopropan **26a**. Die Resonanzsignale der Protonen e, f, g und g' sind mit (unten) bzw. ohne (oben)  $^{19}\text{F}$ -Breitbandentkopplung gezeigt.

### 4.6 Massenspektren der (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate

Die in den Gleichungen 4-18 und 4-19 skizzierte Fragmentierungskaskade der (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate wurde bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV detektiert.





**Tabelle 4-6** Charakteristische Fragmente (EI, 70 eV) der (2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl-carbinol-Derivate ( $R' = \text{Ph}$ ,  $R'' = \text{H}$ ))

Verb. R Fragment <sup>a</sup>	<b>26a</b> Me		<b>26b</b> Et		<b>26c</b> CH <sub>2</sub> Ph		<b>26d</b> SiMe <sub>3</sub>	
	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>
M <sup>+</sup>	198	17.4	212	8.7	274	<i>d</i>	256	9.0
a	153	100.0	153	94.8	153	81.7	153	71.7
b	133	98.1	133	53.9	133	47.2	133	70.6
c	103	<i>c</i>	103	33.7	103	2.7	103	77.1
d	167	4.3	167	13.2	167	8.0	167	15.2
e	147	20.7	147	27.6	147	21.6	147	87.5
f	117	8.7	117	86.9	117	11.1	117	93.5
g	121	35.4	135	31.4	197	<i>d</i>	179	8.0
h	107	2.3	107	18.2	107	3.0	107	16.0
i	89	36.5	89	13.5	89	3.0	89	18.9
j	166	<i>c</i>	166	89.8	166	8.3	166	80.9
k	146	3.1	146	17.8	146	5.6	146	53.7
l	140	35.4	140	80.4	140	9.8	140	71.4
m	63	<i>c</i>	63	7.8	63	4.4	63	21.0
n	77	31.1	77	25.5	77	8.9	77	93.6
o	65	6.1	65	7.3	65	3.2	65	106
p	51	41.4	51	13.7	51	11.5	51	16.9
q	39	3.5	39	16.9	39	9.1	39	3.6
<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> OR	45	98.6	59	100.0	121	2.2	103	77.1
R <sup>+</sup>	15	<i>c</i>	29	<i>c</i>	91	26.6	73	100.0

<sup>a</sup> Zur Nomenklatur der Fragmente vgl. Gleichung 4-18 und 4-19.<sup>b</sup> Intensitäten in [%].<sup>c</sup> Nicht beobachtet.<sup>d</sup> Nicht beobachtet, aber Signale bei 276 (M<sup>+</sup> + 2 H, 19.0 %) und 199 (g + 2 H, 51.5%).

**Tabelle 4-7** Charakteristische Fragmente (EI, 70 eV) der (2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-carbinol-Derivate ( $R' = \text{Ph}$ ,  $R'' = \text{H}$ ) (Fortsetzung)

Verbindung R	<b>26f</b>		<b>27</b>		<b>32<sup>d</sup></b>	
	Ac		H		$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3$	
Fragment <sup>a</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>
$\text{M}^{\ddagger}$	226	2.2	184	27.8	364	2.1
a	153	37.9	153	100.0	153	7.1
b	133	45.8	133	95.4	133	4.2
c	103	4.5	103	13.2	103	<i>c</i>
d	167	9.3	167	2.2	167	2.0
e	147	15.9	147	11.0	147	4.1
f	117	36.1	117	33.3	117	2.1
g	149	11.5	107	11.1	287	1.5
h	107	13.1	107	11.1	107	15.2
i	89	8.9	89	22.2	89	2.9
j	166	90.8	166	10.5	166	11.7
k	146	29.9	146	3.8	146	1.7
l	140	9.3	140	45.4	140	3.3
m	63	7.7	63	25.0	63	1.9
n	77	13.6	77	36.2	77	11.8
o	65	5.5	65	12.2	65	5.5
p	51	9.8	51	37.6	51	3.8
q	39	11.0	39	37.8	39	29.2
$\ddagger\text{CH}_2\text{OR}$	73	2.2	31	<i>c</i>	211	<i>c</i>
$\text{R}^{\ddagger}$	43	100.0	17	<i>c</i>	181	1.8

<sup>a</sup> Zur Nomenklatur der Fragmente vgl. Gleichung 4-18 und 4-19.

<sup>b</sup> Intensitäten in [%].

<sup>c</sup> Nicht beobachtet.

<sup>d</sup> (1S)-(-)-Camphansäureester, als Hauptfragmente werden gebildet: 152 ( $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2^{\ddagger}$ , 18.3 %); 109 ( $\text{C}_8\text{H}_{13}^{\ddagger}$ , 64.2 %); 55 ( $\text{C}_4\text{H}_7^{\ddagger}$ , 88.9 %); 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^{\ddagger}$ , 100.0 %).

**Tabelle 4-8** Charakteristische Fragmente (EI, 70 eV) der (2,2-Difluor-1-methyl-3-phenyl-cyclopropyl)carbinol-Derivate ( $R' = \text{Ph}$ ,  $R'' = \text{Me}$ )

Verb. R Fragment <sup>a</sup>	<b>31a</b> Me		<b>31b</b> Et		<b>31c</b> Ac		<b>39</b> H	
	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>
M <sup>+</sup>	212	2.2	226	1.8	240	43.6	198	2.4
a	167	14.1	167	11.8	167	11.9	167	3.8
b	147	11.2	147	24.7	147	18.7	147	27.0
c	117	7.6	117	19.7	117	19.7	117	7.7
d	181	2.1	181	2.1	181	8.3	181	<i>c</i>
e	161	6.6	161	13.1	161	10.4	161	<i>c</i>
f	131	10.8	131	17.1	131	29.0	131	4.6
g	135	23.4	149	28.4	163	3.7	121	2.3
h	121	100.0	121	5.2	121	<i>c</i>	121	2.3
i	-	-	-	-	-	-	-	-
j	-	-	-	-	-	-	-	-
k	-	-	-	-	-	-	-	-
l	140	-	140	74.3	140	49.4	140	100.0
m	63	-	63	12.3	63	6.9	63	10.0
n	77	20.7	77	42.5	77	18.1	77	29.2
o	65	5.4	65	13.6	65	8.0	65	16.9
p	51	11.1	51	17.3	51	13.9	51	23.1
q	39	18.6	39	13.0	39	20.0	39	43.3
r	-	-	-	-	-	-	179	1.0
s	-	-	-	-	-	-	162	1.8
t	-	-	-	-	-	-	121	2.3
u	-	-	-	-	-	-	41	21.0
v	-	-	-	-	-	-	147	27.0
<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> OR	45	60.9	59	100.0	73	<i>c</i>	31	<i>c</i>
R <sup>+</sup>	15	<i>c</i>	29	<i>c</i>	43	100.0	17	<i>c</i>

<sup>a</sup> Zur Nomenklatur der Fragmente vgl. Gleichung 4-18 und 4-19.<sup>b</sup> Intensitäten in [%].<sup>c</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 4-9** Charakteristische Fragmente (EI, 70 eV) der (2,2-Difluor-3-methyl-cyclopropyl)-carbinol-Derivate (R' = Me, R'' = H)

Verbindung R	<b>29a</b> Me		<b>29b</b> Ac		<b>38</b> H	
	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>
M <sup>+</sup>	136	2.1	164	7.2	122	22.0
a	91	9.5	91	29.8	91	100.0
b	71	10.4	71	32.2	71	80.5
c	41	34.7	41	44.1	41	23.4
d	105	6.3	105	5.6	105	2.1
e	85	10.5	85	12.3	85	10.6
f	55	42.9	55	50.3	55	49.0
g	121	3.1	149	5.1	107	6.9
h	107	2.9	107	4.0	107	6.9
i	89	8.9	89	3.3	89	5.7
m	63	10.3	63	17.2	63	15.6
<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> OR	45	100.0	73	2.9	31	100.0
R <sup>+</sup>	15	c	43	100.0	17	c

<sup>a</sup> Zur Nomenklatur der Fragmente vgl. Gleichung 4-18 und 4-19.

<sup>b</sup> Intensitäten in [%].

## Kapitel 5

### Darstellung von Difluormethylethern

Es ist schon lange bekannt, dass Difluorcarben in die OH-Bindung von Alkoholen oder auch von Carbonsäuren insertieren kann, wobei OCF<sub>2</sub>H-Gruppen gebildet werden [34, 54, 80 - 85]. Ganz analog können S-Difluormethylether durch CF<sub>2</sub>-Insertion in die S-H-Bindungen von Thiolen dargestellt werden.

Das erste beschriebene und auch heute noch wichtigste Verfahren zur Darstellung von Difluormethylethern ist die basische Hydrolyse von Haloformen, meist CHF<sub>2</sub>Cl, in Gegenwart von überschüssigem Alkoxid [59, 80 - 84, 86 - 90].



Durch Photolyse von Difluordiazirin, CF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, mit überschüssigem Alkohol in Glasampullen ist ebenfalls ein Zugang zu Difluormethylethern gegeben [34]. Dieses Verfahren ist jedoch durch die schlechte Verfügbarkeit von Difluordiazirin limitiert.

Auch die Verwendung von Fluorsulfonylperfluoralkylcarbonsäure-Derivaten als Difluorcarben-Quelle zur Darstellung von Difluormethylethern ist beschrieben worden [85, 91].

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz der Donorkomplexe von (CF<sub>3</sub>)Zn- und (CF<sub>3</sub>)Cd-Derivaten. So wurde über die Bildung von Alkyl(difluormethyl)chalkogeniden durch BF<sub>3</sub>-initiierte Reaktion der Zn- und Cd-Komplexe mit Dialkylchalkogeniden berichtet [92, 93].

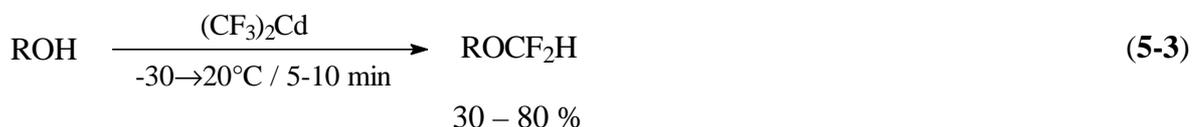
Weiterhin konnten Difluormethylether durch Umsetzung von 1,1,2-Trichlordimethylether mit einem Gemisch aus SbF<sub>3</sub> und SbF<sub>5</sub> [94] erhalten werden.

Die zentrale Frage, die sich im Hinblick auf die Difluorcarben-Reaktionen des donorfreien Bis(trifluormethyl)cadmiums stellt ist, ob mit diesem Reagenz ausgehend von Alkoholen die Darstellung von Difluormethylethern gelingt. Im Hinblick auf die OH-Acidität von Alkoholen ergibt sich hierbei die Schwierigkeit, dass die Cadmium-Verbindung als metallorganisches Reagenz eine Base darstellt, so dass primär Trifluormethan und Cadmiumalkoholate bei der Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd mit Alkoholen erwartet werden. Daher können NMR-spektroskopisch lediglich Spuren von Difluormethylethern gefunden werden, wenn die Umsetzung der Alkohole mit dem Cadmium-Reagenz unter den Bedingungen der Difluorcyclopropanierung von Alkenen durchführt werden, d. h. langsames Erwärmen der Reaktionsmischungen von -30°C auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von ca. 2 Stunden.



< 5 %

Die Hydrolyse des Cadmium-Reagenzes erfolgt somit wesentlich schneller als die Difluorcarben-Eliminierung. Wird dagegen die Difluorcarben-Eliminierung beschleunigt, indem die Alkohole in Dichlormethan, Chloroform oder Decahydronaphthalin zusammen mit einem 1.5 – 2 molaren Überschuss der Cadmium-Verbindung innerhalb von 5 - 10 Minuten von  $-30^{\circ}\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt werden, können Difluormethylether in Ausbeuten von 30 bis 80 % erhalten werden.



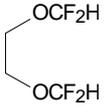
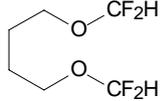
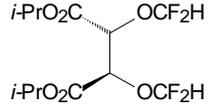
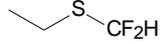
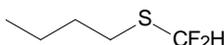
Die erzielbaren Ausbeuten hängen stark von der Acidität der Alkohole ab. So erfolgt die Umsetzung von Butanol mit rund 80 %, während die von Methanol mit nur 30 % Ausbeute verläuft. Der größte Teil des Alkohols geht hierbei durch Hydrolyse unter Bildung von Cadmium-Alkoholaten verloren. Außerdem sind die im Falle von Diolen erzielten Ausbeuten (15 – 50%) signifikant geringer als die von einfachen Alkoholen, da hierbei, bedingt durch zwei OH-Gruppen, die Wahrscheinlichkeit für eine Hydrolyse des Bis(trifluormethyl)-cadmiums erhöht ist. Eine weitere Einschränkung erfährt diese Methode zur Darstellung von Difluormethylethern durch die Löslichkeit der Alkohole. Der Einsatz des Cadmium-Reagenzes ist auf nur schwach koordinierende, nicht acide Lösungsmittel beschränkt. Besitzt das Lösungsmittel gute Donor-Eigenschaften erfolgt Komplexierung, wodurch die Zersetzungstemperatur der Cadmiumverbindung steigt und die Geschwindigkeit der Difluorcarben-Eliminierung stark abnimmt. Beispielsweise entstehen bei der Umsetzung von Bis(trifluormethyl)cadmium mit 1-Butanol in Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid selbst bei Einsatz eines sehr großen Überschusses des Cadmium-Reagenzes lediglich Spuren von 1-(Difluormethoxy)butan **40e**.

Der Versuch, 1-Butanol mit dem Diglyme-Addukt des Bis(trifluormethyl)cadmiums umzusetzen, führt zu einem ähnlichen Ergebnis: Es erfolgt hauptsächlich Alkoholyse des Cadmium-Reagenzes, begleitet von geringen Mengen (ca. 10 %) an 1-(Difluormethoxy)butan **40e**. Zusätzlich bereitet die Abtrennung von schwerer flüchtigen Difluormethylether, wie beispielsweise 1-Difluormethoxy-2-(2-ethoxy-ethoxy)ethan **40k**, vom Donor Schwierigkeiten. Die synthetisierten Difluormethylether können bei  $-78^{\circ}\text{C}$  über einen längeren Zeitraum ohne Zersetzung gelagert werden. Bei Raumtemperatur erfolgt dagegen, mit Ausnahme von Difluormethoxybenzol **40i**, langsame Zersetzung unter Eliminierung von Formylfluorid und Bildung von Alkylfluoriden.

**Tabelle 5-1** Produkte der Umsetzungen mit Alkoholen und Thiolen

Edukt	Produkt	Ausbeute <sup>a</sup>	NMR-Daten der CF <sub>2</sub> H-Gruppe <sup>b</sup>
Methanol		<b>40a</b> 33 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.42 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -87.50 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 123.0 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.3 Hz; $^1J(\text{CF})$ 259.6 Hz; $^3J(\text{CF})$ 6.8 Hz
Ethanol		<b>40b</b> 59 %	$\delta(^1\text{H})$ 5.97 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -87.55 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 121.3 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.4 Hz; $^1J(\text{CF})$ 257.7 Hz; $^3J(\text{CF})$ 6.4 Hz
1-Propanol		<b>40c</b> 53 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.05 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -84.31 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 121.6 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.5 Hz; $^1J(\text{CF})$ 258.1 Hz; $^3J(\text{CF})$ 5.3 Hz
2-Propanol		<b>40d</b> 49 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.32 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -84.50 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.3 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.7 Hz; $^1J(\text{CF})$ 256.9 Hz; $^3J(\text{CF})$ 4.6 Hz
1-Butanol		<b>40e</b> 82 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.67 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -85.33 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 122.4 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.2 Hz; $^1J(\text{CF})$ 258.3 Hz; $^3J(\text{CF})$ 5.3 Hz
<i>i</i> -Butanol		<b>40f</b> 71 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.29 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -85.03 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 122.1 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.3 Hz; $^1J(\text{CF})$ 258.6 Hz; $^3J(\text{CF})$ 4.9 Hz
<i>t</i> -Butanol		<b>40g</b> 32 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.17 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -84.30 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.2 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.2 Hz; $^1J(\text{CF})$ 257.0 Hz; $^3J(\text{CF})$ 4.3 Hz
Cyclohexanol		<b>40h</b> 73 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.22 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -80.65 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.3 ppm; $^2J(\text{FH})$ 76.3 Hz; $^1J(\text{CF})$ 257.4 Hz; $^3J(\text{CF})$ 4.3 Hz
Phenol		<b>40i</b> 50 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.57 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -80.95 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.0 ppm; $^2J(\text{FH})$ 74.0 Hz; $^1J(\text{CF})$ 258.9 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.1 Hz
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-Menthol		<b>40j</b> 64 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.23 ppm; $\delta(^{19}\text{F}_\text{A})$ -79.68 ppm; $\delta(^{19}\text{F}_\text{B})$ -80.11 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.0 ppm; $^2J(\text{FF})$ 161.7 Hz; $^2J(\text{F}_\text{A/B}\text{H})$ 76.3 Hz; $^1J(\text{CF}_\text{A/B})$ 257.4 Hz; $^3J(\text{CF}_\text{A/B})$ 3.1 Hz

**Tabelle 5-2** Produkte der Umsetzungen mit Alkoholen und Thiolen (Fortsetzung)

Edukt	Produkt	Ausbeute <sup>a</sup>	NMR-Daten der CF <sub>2</sub> H-Gruppe <sup>b</sup>
Diethylenglykol-ethylether	<chem>C2H5O(C2H4O)2CF2H</chem>	<b>40k</b> 85 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.23 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -84.86 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.1 ppm; $^2J(\text{FH})$ 74.8 Hz; $^1J(\text{CF})$ 259.9 Hz; $^3J(\text{CF})$ 5.3 Hz
Glykol		<b>41a</b> 15 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.00 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -85.40 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 115.9 ppm; $^2J(\text{FH})$ 73.8 Hz; $^1J(\text{CF})$ 259.9 Hz; $^3J(\text{CF})$ 5.3 Hz
1,4-Butandiol		<b>41b</b> 46 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.62 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -84.59 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.0 ppm; $^2J(\text{FH})$ 75.3 Hz; $^1J(\text{CF})$ 259.9 Hz; $^3J(\text{CF})$ 5.6 Hz
Triethylen-glykol	<chem>HCF2O(CH2CH2O)3CF2H</chem>	<b>41c</b> 35 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.29 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -84.82 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 116.3 ppm; $^2J(\text{FH})$ 74.6 Hz; $^1J(\text{CF})$ 258.2 Hz; $^3J(\text{CF})$ 5.3 Hz
L-Weinsäure-di- <i>i</i> -propyl-ester		<b>41d</b> 20 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.37 ppm; $\delta(^{19}\text{F}_\text{A})$ -84.14 ppm; $\delta(^{19}\text{F}_\text{B})$ -85.63 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 115.3 ppm; $^2J(\text{FF})$ 160.5 Hz; $^2J(\text{F}_\text{A}\text{H})$ 72.8 Hz; $^2J(\text{F}_\text{B}\text{H})$ 75.1 Hz; $^1J(\text{CF})$ 261.4/266.5 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.9/4.1 Hz
Ethanthiol		<b>42a</b> 47 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.03 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -93.87 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 126.9 ppm; $^2J(\text{FH})$ 56.4 Hz; $^1J(\text{CF})$ 271.3 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.4 Hz
Butanthiol		<b>42b</b> 55 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.53 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -93.33 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 128.4 ppm; $^2J(\text{FH})$ 56.4 Hz; $^1J(\text{CF})$ 272.6 Hz; $^3J(\text{CF})$ 4.0 Hz

<sup>a</sup> Isolierte Ausbeute bei einem molaren (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd : Alkohol-Verhältnis von 2:1, bezogen auf die eingesetzte Menge an Alkohol.

<sup>b</sup> Die weiteren NMR-Daten der Verbindungen sind in Kapitel 9.7 aufgeführt; chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Referenz: CFC<sub>3</sub> bzw. TMS ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

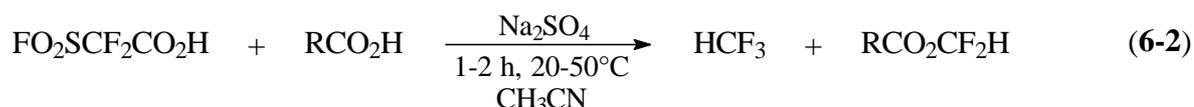
## Kapitel 6

### Darstellung von Difluormethylestern

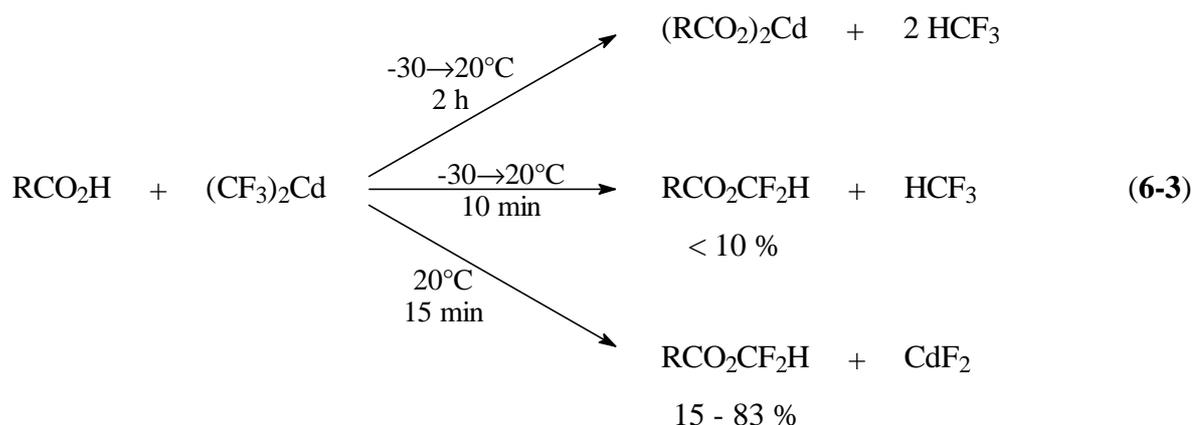
Über die Bildung von Difluormethylestern durch Reaktion von Difluorcarben mit Carbonsäuren ist bisher nur wenig bekannt. In einer älteren Arbeit wird die Bildung von Difluormethylestern beim Bestrahlen eines Gemisches aus Difluordiazirin und Carbon- bzw. Sulfonsäuren mit UV-Licht beschrieben [34]. Diese Methode ist jedoch durch die schlechte Verfügbarkeit von Difluordiazirin beschränkt.



Daneben wurde über die Bildung von Difluormethylestern beim Erwärmen eines Gemisches aus Fluorsulfonyldifluoressigsäure, Carbonsäuren und Natriumsulfat berichtet [95].



Da gezeigt werden konnte, dass durch Umsetzung von Alkoholen mit donorfreiem Bis(trifluormethyl)cadmium über eine  $\text{CF}_2$ -Insertion in die O-H-Bindung Difluormethylether dargestellt werden können, stellte sich nun die Frage, ob auf diesem Wege auch ein Zugang zu Difluormethylestern gegeben ist.



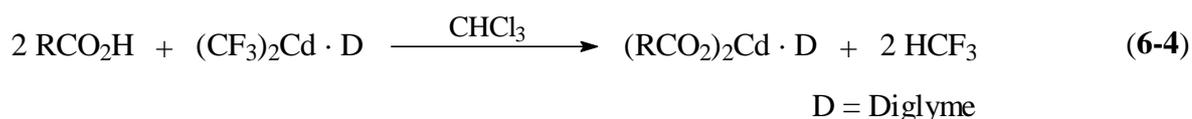
Im Falle von Carbonsäuren muss jedoch, bedingt durch deren wesentlich höhere Acidität, von einer sehr viel schnelleren Hydrolyse des Cadmium-Reagenzes zu Trifluormethan und Cadmiumcarboxylaten ausgegangen werden. Wird beispielsweise in Chloroform gelöste Cyclohexancarbonsäure mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  innerhalb von 1-2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, beobachtet man ausschließlich die Bildung von Trifluormethan, während

Difluorcarben-Folgeprodukte (Difluormethylester,  $C_2F_4$  bzw.  $c-C_3F_6$ ) nicht entstehen. Zusätzlich entsteht das Cadmiumsalz der Cyclohexancarbonsäure als farbloser Feststoff, aus dem sich durch verdünnte Salzsäure wieder Cyclohexancarbonsäure freisetzen lässt.

Geringe Mengen des Difluormethylesters erhält man bei beschleunigter Erwärmung, während praktikable Ausbeuten an Difluormethylestern erzielt werden können, indem die Carbonsäure-Lösungen unter intensivem Rühren direkt bei Raumtemperatur vorsichtig mit einer auf  $-20^\circ C$  gekühlten Suspension von Bis(trifluormethyl)cadmium versetzt werden.

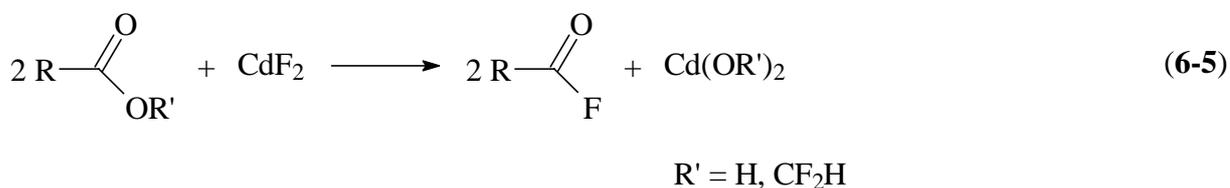
Durch das schnelle Erwärmen der Cadmium-Verbindung über deren Zersetzungstemperatur hinaus erfolgt die Difluorcarben-Eliminierung so schnell, dass die Hydrolyse des Cadmium-Reagenzes weitgehend zurückgedrängt werden kann. Für einen vollständigen Umsatz der Carbonsäure muss allerdings ein sehr großer Überschuss an Bis(trifluormethyl)cadmium eingesetzt werden, da durch die schnelle Difluorcarben-Entwicklung in erheblichem Umfang  $C_2F_4$  und  $c-C_3F_6$  gebildet werden.

Die Darstellung von Difluormethylestern ist wie auch schon im Falle der Difluormethylether nur mit donorfrem Bis(trifluormethyl)cadmium möglich. Beim Versuch, die Carbonsäuren mit dem Diglyme-Addukt von Bis(trifluormethyl)cadmium umzusetzen, erfolgt quantitative Hydrolyse des Cadmium-Reagenzes und es wird ausschließlich Trifluormethan erhalten.

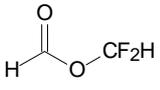
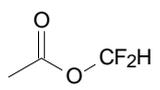
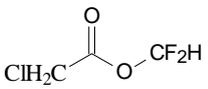
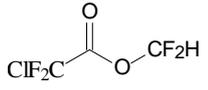
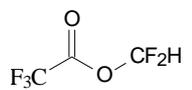
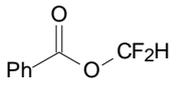
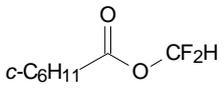


Einen Überblick über die eingesetzten Carbonsäuren, die Ausbeuten sowie charakteristische NMR-Daten gibt Tabelle 6-1. Die erzielbaren Ausbeuten sind sehr stark von der Acidität der eingesetzten Carbonsäure abhängig, wobei Benzoesäuredifluormethylester mit 83 % Ausbeute isoliert wurde, während mit der wesentlich acideren Trifluoressigsäure lediglich 15 % Ausbeute erzielt werden konnte.

Durch Reaktion mit gebildetem Cadmiumfluorid entstehen als Nebenprodukte (5 - 10 %) Säurefluoride. Zunehmende Anteile an Säurefluorid beim Nachrühren der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur zeigen, dass auch die entstandenen Ester fluoriert werden.



**Tabelle 6-1** Produkte der Umsetzungen mit Carbonsäuren<sup>a</sup>

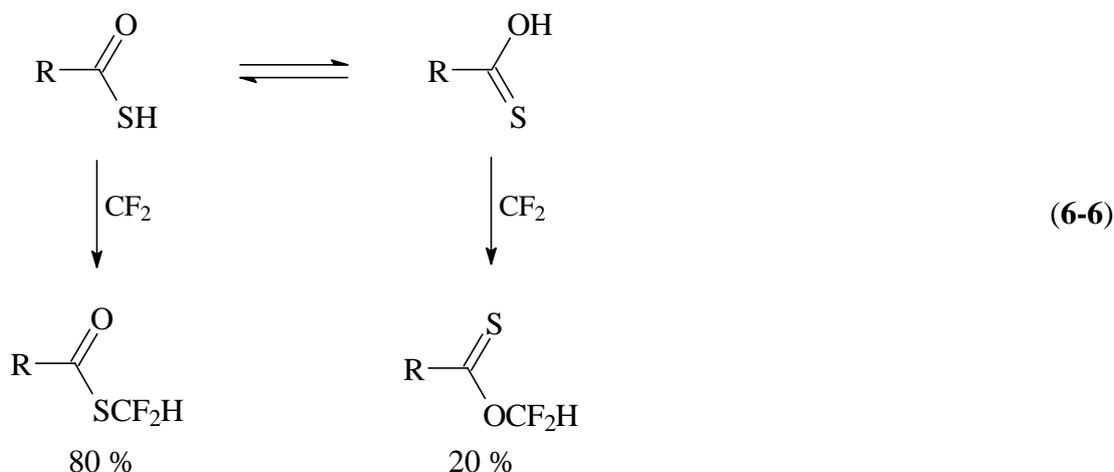
Edukt	Produkt	Ausbeute	NMR-Daten der CF <sub>2</sub> H-Gruppe <sup>b</sup>
Ameisensäure		<b>43a</b> 30 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.13 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -92.34 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 111.5 ppm; $^2J(\text{FH})$ 70.3 Hz; $^3J(\text{FH})$ 3.2 Hz; $^1J(\text{CF})$ 260.5 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.4 Hz
Essigsäure		<b>43b</b> 60 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.84 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -92.66 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 112.5 ppm; $^2J(\text{FH})$ 71.6 Hz; $^1J(\text{CF})$ 257.3 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.2 Hz
Chloressigsäure		<b>43c</b> 75 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.90 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -92.15 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 112.6 ppm; $^2J(\text{FH})$ 70.0 Hz; $^1J(\text{CF})$ 261.1 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.4 Hz
Chlordifluor- essigsäure		<b>43d</b> 45 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.13 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -91.60 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 112.7 ppm; $^2J(\text{FH})$ 68.8 Hz; $^1J(\text{CF})$ 266.8 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.6 Hz
Trifluoressig- säure		<b>43e</b> 15 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.15 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -91.36 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 112.6 ppm; $^2J(\text{FH})$ 68.4 Hz; $^1J(\text{CF})$ 267.5 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.6 Hz
Benzoessäure		<b>43f</b> 83 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.32 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -91.80 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 113.0 ppm; $^2J(\text{FH})$ 71.2 Hz; $^1J(\text{CF})$ 257.9 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.2 Hz
Cyclohexan- carbonsäure		<b>43g</b> 72 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.14 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -91.38 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 112.5 ppm; $^2J(\text{FH})$ 71.2 Hz; $^1J(\text{CF})$ 256.9 Hz; $^3J(\text{CF})$ 3.2 Hz

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Referenz: CFCl<sub>3</sub> bzw. TMS ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Die weiteren NMR-Daten der Verbindungen sind in Kapitel 9.8 aufgeführt.

Die Umsetzungen von Thiocarbonsäuren mit Bis(trifluormethyl)cadmium verlaufen dagegen nicht spezifisch: In den Reaktionslösungen können neben Thiocarbonsäure-S-difluormethylestern ( $\delta(^{19}\text{F}) \approx -100$  ppm;  $^2J(\text{FH})$  ca. 55 Hz) noch jeweils zu ca. 20 % eine weitere Verbindung mit einer CF<sub>2</sub>H-Gruppe gefunden werden. Die <sup>19</sup>F-NMR-Daten dieser Verbindungen ( $\delta(^{19}\text{F}) \approx -92$  ppm;  $^2J(\text{FH})$  ca. 70 Hz) legen nahe, dass es sich hierbei um

*O*-Difluormethylester handelt. Als Erklärung für deren Bildung kann das Gleichgewicht zwischen Thiol- und Thionform von Thiocarbonsäuren dienen.



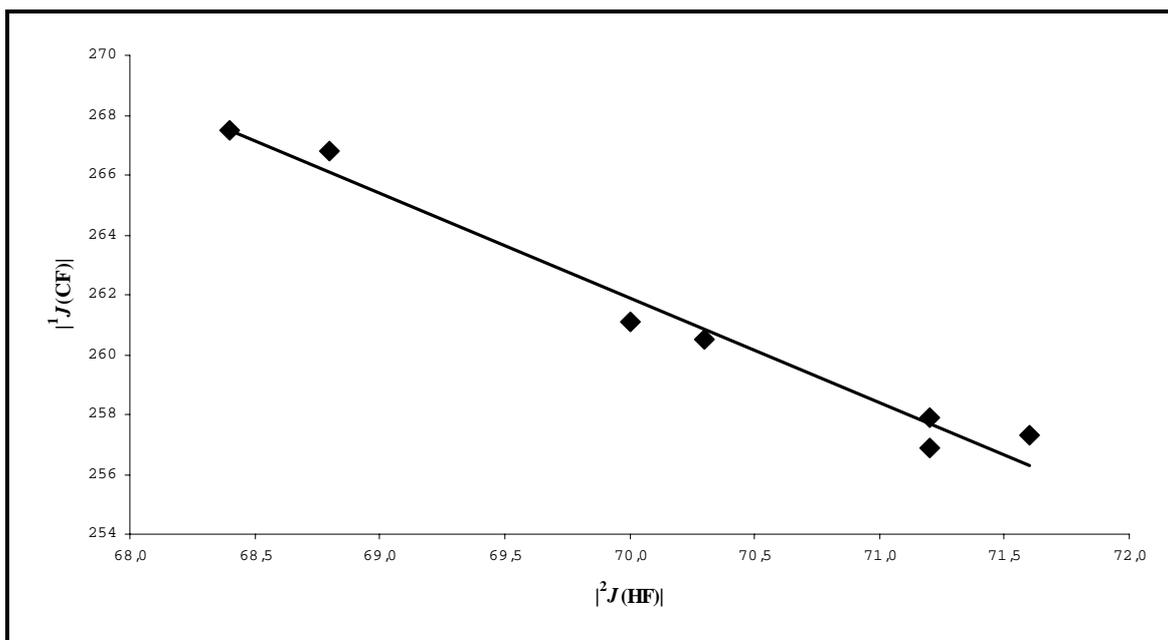
Das Beispiel der *p*-Toluolsulfonsäure zeigt, dass neben Carbonsäuren und Thiocarbonsäuren auch Sulfonsäuren in die entsprechenden Difluormethylester überführt werden können. Hierbei erfolgen, abgesehen von der HCF<sub>3</sub>-Entwicklung, keine Nebenreaktionen.

**Tabelle 6-2** Produkte der Umsetzungen mit Thiocarbon- und Sulfonsäuren<sup>a</sup>

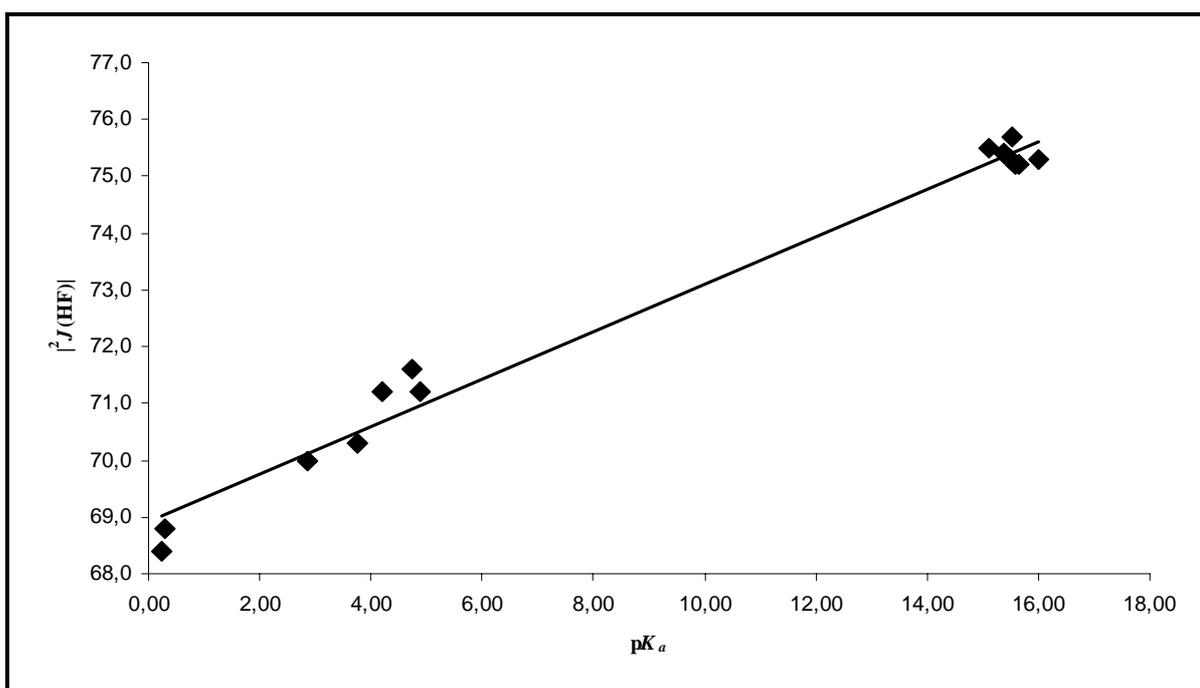
Edukt	Produkt	Ausbeute	NMR-Daten der CF <sub>2</sub> H-Gruppe <sup>b</sup>
Thioessigsäure		<b>44a</b> 43 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.11 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -100.98 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 120.2 ppm; $^2J(\text{FH})$ 55.3 Hz; $^1J(\text{CF})$ 267.5 Hz;
		<b>45a</b> 9 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.05 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -93.36 ppm; $^2J(\text{FH})$ 70.3 Hz
Thiobenzoesäure		<b>44b</b> 62 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.48 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -99.87 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 120.6 ppm; $^2J(\text{FH})$ 55.2 Hz; $^1J(\text{CF})$ 270.1 Hz
		<b>45b</b> 12 %	$\delta(^1\text{H})$ 7.20 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -91.85 ppm; $^2J(\text{FH})$ 70.4 Hz
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure		<b>46</b> 30 %	$\delta(^1\text{H})$ 6.77 ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ -84.95 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 113.9 ppm; $^2J(\text{FH})$ 70.4 Hz; $^1J(\text{CF})$ 266.5 Hz

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Referenz: CFCl<sub>3</sub> bzw. TMS ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Die weiteren NMR-Daten der Verbindungen sind in Kapitel 9.8 aufgeführt.



**Abb. 6-1** Korrelation der  $^1J(\text{CF})$ - gegen die  $^2J(\text{HF})$ -Kopplungen der Difluormethylester;  
 $|^1J(\text{CF})| = -3.5(3) \cdot |^2J(\text{HF})| + 507(18) \text{ Hz}$  [96].



**Abb. 6-2** Korrelation der  $\text{p}K$ -Werte der korrespondierenden Säuren und Alkohole gegen die  
Beträge der  $^2J(\text{FH})$ -Kopplungen [97 - 103];  
 $|^1J(\text{CF})| = 0.42(2) \text{ Hz} \cdot \text{p}K_a + 68.9(2) \text{ Hz}$  [96].

Die NMR-Spektren der Difluormethylester zeigen keine Besonderheiten. Die  $\text{OCF}_2\text{H}$ -Gruppe stellt ein  $\text{AX}_2$ -Spinsystem dar und ist daher nach den Regeln 1. Ordnung auswertbar. Die  $^2J(\text{FH})$ -Kopplungskonstanten der  $\text{OCF}_2\text{H}$ -Gruppe betragen 69 bis 72 Hz und liegen damit ebenso wie die der Difluormethylether im typischen Erwartungsbereich [104]. Demgegenüber macht sich bei den *S*-Difluormethylestern die geringere Elektronegativität des Schwefels in einer Verringerung der  $^2J(\text{FH})$ -Kopplungen auf rund 55 Hz bemerkbar, während, weniger signifikant, der Betrag der  $^1J(\text{CF})$ -Kopplungen um bis zu 14 Hz steigt. Auch in den  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungen unterschieden sich die *S*-Ester (ca. -100 ppm) von den *O*-Estern (ca. -92 ppm).

Wie Abbildung **6-1** zeigt, besteht ein Zusammenhang zwischen den Beträgen der  $^1J(\text{CF})$ -, der  $^3J(\text{CF})$ - sowie der  $^2J(\text{FH})$ -Kopplung der Difluormethylester. Die geminalen FH-Kopplungen lassen sich direkt mit der Säurekonstante bzw. dem  $\text{p}K_a$ -Wert der korrespondierenden Säure korrelieren. In diese Korrelation können zusätzlich noch die  $^2J(\text{FH})$ -Kopplungskonstanten der Difluormethylether (vgl. Kapitel 5) und die Dissoziationskonstante der korrespondierenden Alkohole mit einbezogen werden ( Abbildung **6-2**).

Die nicht in den Tabellen **6-1** und **6-2** enthaltenen NMR-Daten der Difluormethylester sind in Kapitel 9.8 aufgeführt.

---

## Kapitel 7

### Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen

Die Addition von Carbenen, insbesondere von Dichlorcarben, an Carbonyl-Verbindungen wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht [105 - 116]. Beispielsweise wurde beim Erhitzen der Dichlorcarbenquelle (Bromdichlormethyl)phenylquecksilber [117] in Benzaldehyd neben Phenylquecksilberbromid, Kohlenmonoxid und Dichlormethylbenzol nach Aufarbeitung mit Methanol/Pyridin ein Gemisch aus Chlorphenylessigsäuremethylester, Mandelsäuremethylester, Dimethoxymethylbenzol und (Methoxyphenylmethoxy)phenylessigsäuremethylester erhalten (vgl. Abb. 7-1) [105 - 107].

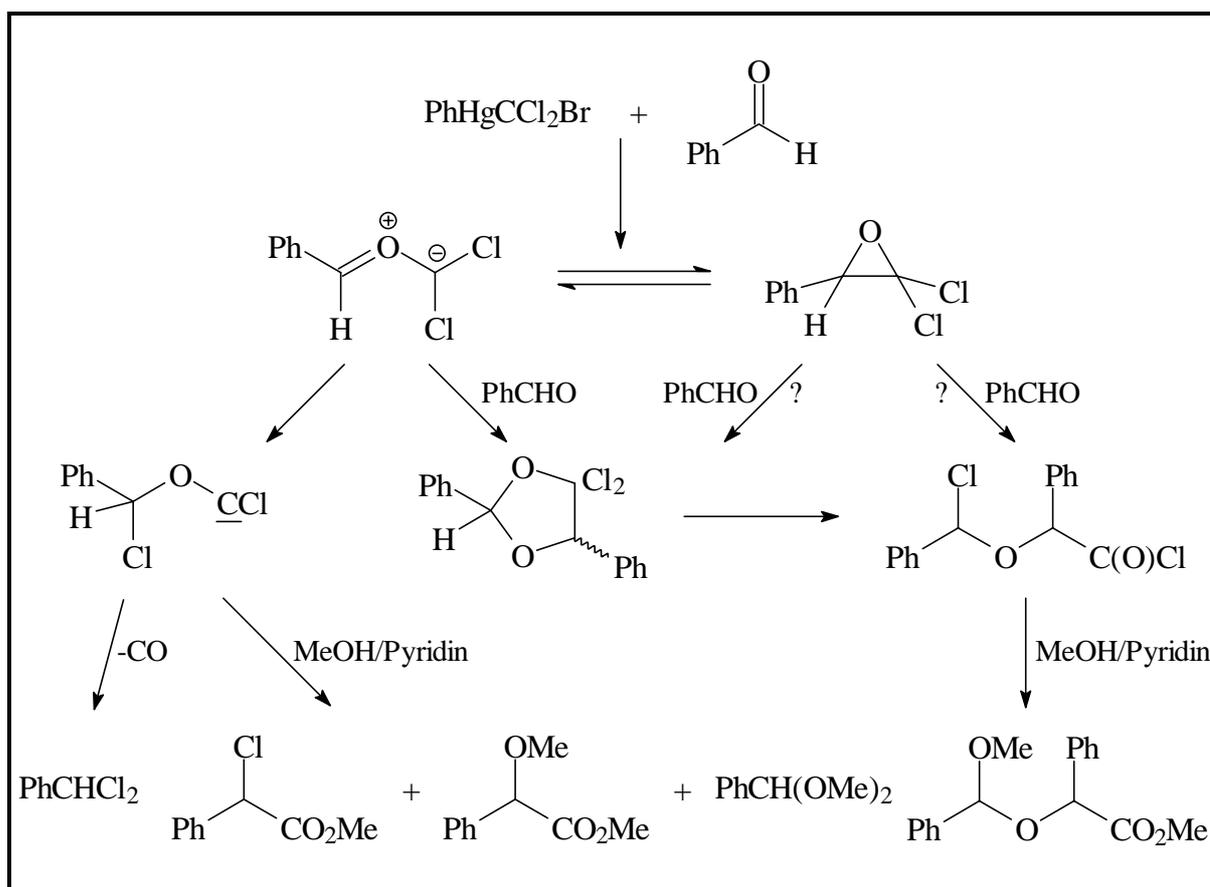
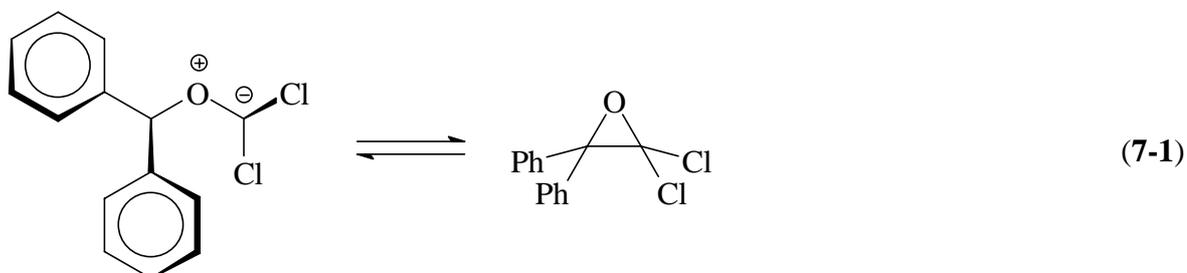


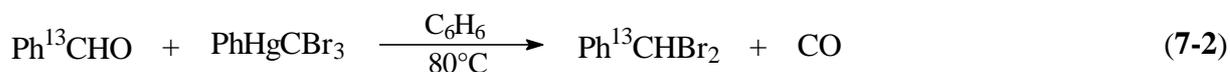
Abb. 7-1 Reaktion von  $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$  mit Benzaldehyd [105]

Der einleitende Schritt der Umsetzung ist die Addition von Dichlorcarben an die Carbonylfunktion unter Bildung eines Dichlorcarbonyl-Ylids, welches durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte [108]. Wie Untersuchungen an nicht-halogenierten Oxiranen zeigen konnten, stehen die Carbonyl-Ylide über einen konrotatorischen elektrocyclischen Ringschluss mit den entsprechenden Oxiranen im Gleichgewicht [118 - 120]. Im Gegensatz zu den vom Methylen abgeleiteten Oxiranen konnten Dichloroxirane jedoch nur im Falle von Carbonyl-Verbindungen mit stark elektronenziehenden Substituenten wie Perfluoralkyl-Gruppen isoliert werden [109 - 111]. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, dass im Falle von Ketonen die weitere Reaktionssequenz im Gegensatz zu Aldehyden aufgrund sterischer Wechselwirkungen der *endo*-ständigen Gruppen des Carbonyl-Ylids über diese Oxirane verläuft. Die sterischen Wechselwirkungen führen zu einer Verdrehung des Ylids aus der bevorzugten planaren Geometrie heraus und damit zu einem beschleunigten konrotatorischen Ringschluss [112, 113]. In Gleichung 7-1 ist dies beispielhaft für das Dichlorcarbonyl-Ylid von Benzophenon gezeigt.

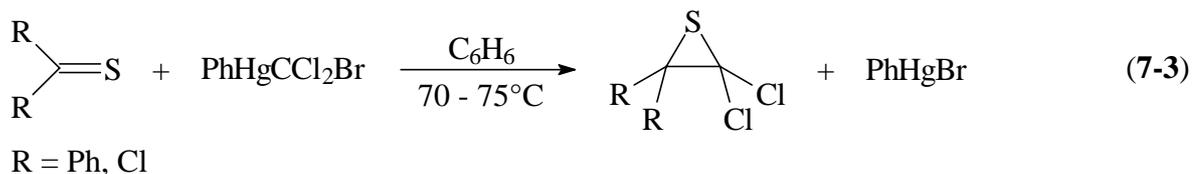


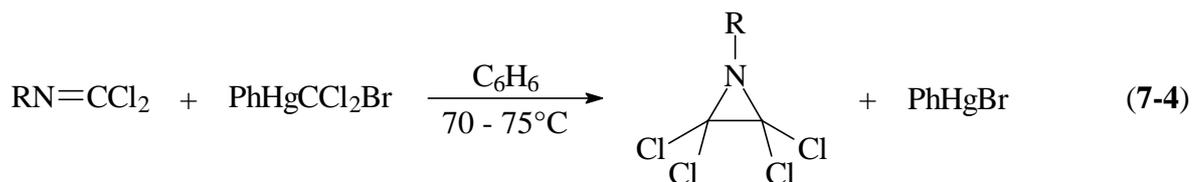
Ausgehend von den Dihalogencarbonyl-Yliden existieren nun typischerweise zwei Reaktionskanäle: Bildung eines Alkoxyhalogencarbens, welches unter CO-Verlust in die *gem*-Dihalogenverbindung übergeht, oder aber 1,3-dipolare Addition an weitere Carbonyl-Verbindung unter Bildung eines 1,3-Dioxolan-Systems, welches in ein Säurehalogenid umlagert [105].

In späteren Untersuchungen am System  $\text{PhHgCBr}_3 / \text{PhCHO}$  mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Benzaldehyd konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass der CO-Verlust des Carbonyl-Ylids eine Deoxygenierung und keine Decarbonylierung der Carbonyl-Gruppe darstellt [115].



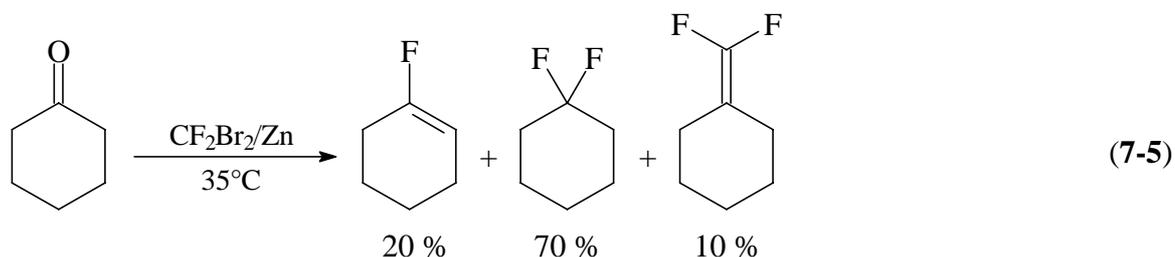
Daneben wurden noch einige Beispiele für  $\text{CCl}_2$ -Additionen an  $\text{C}=\text{S}$ -Bindungen in Thioketonen [121 - 123] und  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen in Iminen [124] unter Bildung von *gem*-Dichlorthiiranen bzw. *gem*-Dichloraziridinen beschrieben.





R = Ph, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, *i*-Pr

Über die Reaktionen von Difluorcarben mit Carbonyl-Verbindungen ist bisher noch recht wenig bekannt. Es gelang, Carbonyl-Verbindungen durch das System Dibromdifluormethan/Zink [58] in *gem*-Difluorverbindungen zu überführen [116]. Für diese Umsetzungen wurde die Beteiligung von freiem Difluorcarben diskutiert.



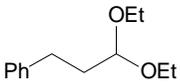
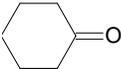
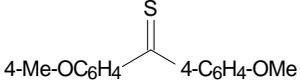
Die Difluorcarben-Reaktionen von Thiocarbonyl-Verbindungen sind ebenfalls wenig untersucht. Ein älterer Bericht beschäftigt sich mit der Synthese von Tetrafluorithiran durch Reaktion von Difluorthiophosgen und Difluorcarben, welches durch Pyrolyse von Perfluorpropylenoxid erhalten wurde [125]. Kürzlich wurde über die Bildung von Difluorithirane bei der Reaktion von cycloaliphatischen Ketonen mit *Seyferth's* Reagenz berichtet [126].

### 7.1 Untersuchungen zur Komplexierung von Bis(trifluormethyl)cadmium durch Carbonyl-Verbindungen

Die thermische Zersetzung von Bis(trifluormethyl)cadmium in Gegenwart von Carbonyl-Verbindungen erfolgt erst bei Temperaturen deutlich oberhalb von 0°C. Dies deutet auf eine Komplexierung des Cadmium-Reagenzes durch die Keto-Funktion hin, was im Falle der tiefgefärbten Thiocarbonyl-Verbindungen auch visuell beobachtet werden kann: Beispielsweise ändert eine violette Lösung von 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon in Chloroform sofort ihre Farbe nach rot, wenn sie bei -20°C mit einer Suspension des Cadmium-Reagenzes versetzt wird. Daneben werden geringe Mengen eines roten Niederschlags gebildet.

Um mehr über die Natur dieser Addukte erfahren zu können, wurde jeweils ein 1:2-Gemisch aus Bis(trifluormethyl)cadmium und Cyclohexanon bzw. 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon in Chloroform-*d*<sub>1</sub> bei -20°C NMR-spektroskopisch untersucht. Die ermittelten NMR-Daten für den (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd-Teil des Carbonyl- und Thiocarbonyl-Adduktes von Bis(trifluormethyl)cadmium sind gemeinsam mit den Daten für die donorfreie Verbindung sowie einige ihrer bekannten Addukte in Tabelle 7-1 aufgelistet. Diese belegen, dass eine Komplexierung des Bis(trifluormethyl)cadmiums durch Carbonyl- bzw. Thiocarbonyl-Verbindungen erfolgt.

**Tabelle 7-1** NMR-Daten des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd-Teils von Donor-Addukten <sup>a</sup>

Donor	Ref.	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{113}\text{Cd})$	$^1J(\text{CF})$	$^3J(\text{CF})$	$^2J(^{113/111}\text{CdF})$	$^1J(^{113/111}\text{CdC})$
-	[15]	-37.5	146.1	-424	367.6	9.4	520.1 / 497.3	1728.4 / 1650.1
	[55]	-36.2	148.0	-455.0	368.3	8.1	488.7 / 467.3	1684.5 / 1610.7
Glyme <sup>b</sup>	[70, 74]	-37.2		-465			469 / 448	
CH <sub>3</sub> CN <sup>b</sup>	[74]	-36.2					466 / 446	
		-37.6	149.1	-473.4	370.5	8.5	464.4 / 444.6	1684.4 / 1610.2
Diglyme		-36.2	149.0	-474.0	370.0	6.3	464.1 / 443.9	1675.7 / 1601.7
		-36.5	148.0	-468.2	373.4	8.3	460.4 / 440.2	1575.9 / 1506.2

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.: CFCl<sub>3</sub>, TMS und CdMe<sub>2</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 253 K.

<sup>b</sup> In CD<sub>3</sub>CN; Temp.: 310 K.

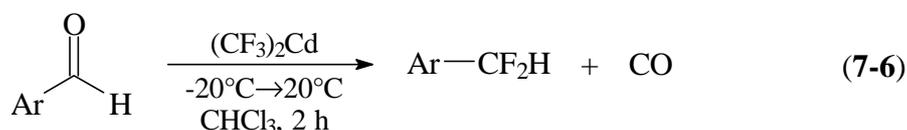
Die für die Carbonyl- und Thiocarbonyl-Addukte ermittelten Beträge der  $^2J(\text{CdF})$ - und  $^1J(\text{CdC})$ -Kopplungen sind kleiner als die des donorfreien  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  bzw. dessen Addukt mit 1,1-Diethoxy-3-phenylpropan. Dies steht recht gut mit der beobachteten thermischen Stabilität dieser Verbindungen im Einklang: Die Zersetzung des 1,1-Diethoxy-3-phenylpropan-Adduktes erfolgt recht schnell bei  $0^\circ\text{C}$  [55], die des Carbonyl- bzw. Thiocarbonyl-Adduktes erst ab ca.  $10^\circ\text{C}$ . Der abnehmenden Beträge der  $^2J(\text{CdF})$ - bzw.  $^1J(\text{CdC})$ -Kopplungen spricht für einen Übergang vom  $\text{sp}$ -hybridisierten Cadmium im donorfreien Molekül zum gewinkelten, im Extremfall  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Komplex.

Auffällig ist jedoch, dass die ermittelten  $^2J(\text{CdF})$ -Kopplungen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit den Werten für die Donor-Addukte mit Glyme, Diglyme oder Acetonitril sind, obwohl diese thermisch wesentlich stabiler sind.

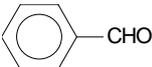
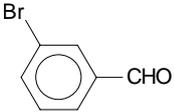
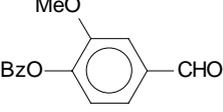
## 7.2 Reaktion mit Aldehyden

Bei der thermischen Zersetzung von Bis(trifluormethyl)cadmium in Gegenwart aromatischer Aldehyde werden in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [116] (Difluormethyl)benzole und Kohlenmonoxid erhalten (Gl. 7-6). Letzteres konnte IR-spektroskopisch in den flüchtigen Komponenten der Reaktionsgemische nachgewiesen werden.

**Tabelle 7-2** Transformation aromatischer Aldehyde in *gem*-Difluortolyl-Verbindungen



47a-e

	Aldehyd	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
<b>a</b>		90
<b>b</b>		85
<b>c</b>		94
<b>d</b>		80
<b>e</b>		73

<sup>a</sup> Ausbeute nach Isolation, bezogen auf die eingesetzte Menge an Aldehyd.

Die Ergebnisse der in Tabelle 7-2 zusammengefassten Umsetzungen zeigen deutlich, dass Bis(trifluormethyl)cadmium ein effektives Reagenz zur Überführung aromatischer Aldehyde in (Difluormethyl)benzole **47** ist: Im Gegensatz zu den mit dem System  $\text{CF}_2\text{Br}_2/\text{Zn}/\text{Et}_2\text{O}$  erhaltenen Umsätzen von 15 – 34 % [116], verlaufen die Umsetzungen mit Bis(trifluormethyl)cadmium praktisch quantitativ. Bei Verwendung von Chloroform erfolgen keine unerwünschten Nebenreaktionen des Difluorcarbens mit dem Lösungsmittel, wie sie im Falle von Tetrahydrofuran oder Diethylether beschrieben wurden [116].

Für die Bildung von Säurefluoriden konnten keine Anzeichen gefunden werden. Dies lässt in Übereinstimmung mit den publizierten Arbeiten am System  $\text{CF}_2\text{Br}_2/\text{Zn}$  darauf schließen, dass bei Difluorcarbonyl-Yliden aromatischer Aldehyde, im Unterschied zu den entsprechenden Dibrom- und Dichlorcarbonyl-Yliden, keine 1,3-dipolare Addition an ein weiteres Aldehyd-Molekül erfolgt.

Während aliphatische Aldehyde mit Dichlorcarben wie aromatische Aldehyde im wesentlichen zu Dihalogalkanen reagieren [105 - 110, 112, 113], wurde für das System  $\text{CF}_2\text{Br}_2/\text{Zn}$  lediglich die Bildung einer teerartigen Masse, welche kein Fluor enthielt, beschrieben [116].

Bei Umsetzung aliphatischer Aldehyde mit Bis(trifluormethyl)cadmium) entstehen neben geringen Mengen der entsprechenden *gem*-Difluoralkane **49** als Hauptprodukte die *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane **48** (Tabelle 7-3), welche bei aromatischen Aldehyden nicht beobachtet werden konnten. Mit dem chiralen 2-Phenylpropionaldehyd werden zwei Diastereomeren-Paare im Verhältnis 1:1 erhalten, da bei der Umsetzung ein weiteres Chiralitätszentrum gebildet wird.

**Tabelle 7-3** Produkte der Umsetzung von aliphatischen Aldehyden mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$

$$\text{RCHO} \xrightarrow[\text{CHCl}_3, 2 \text{ h}]{\substack{(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \\ -20^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}}} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CF}_2\text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{F} \end{array} + \text{RCF}_2\text{H} \quad (\text{R} \neq \text{Ar}) \quad (7-7)$$

	R	Verhältnis <b>48:49</b>	Gesamtausbeute <sup>a</sup>
<b>a</b>	Et	40 : 1	75 %
<b>b</b>	<i>n</i> -Pr	20 : 1	62 %
<b>c</b>	<i>i</i> -Pr	80 : 1	81 %
<b>d</b>	<i>n</i> -Bu	5 : 1	77 %
<b>e</b>	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	100 : 1	78 %
<b>f</b>	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	80 : 1	50 %

<sup>a</sup> Isolierte Ausbeute des Gemisches aus **48** und **49**, bezogen auf die eingesetzte Menge an Aldehyd.

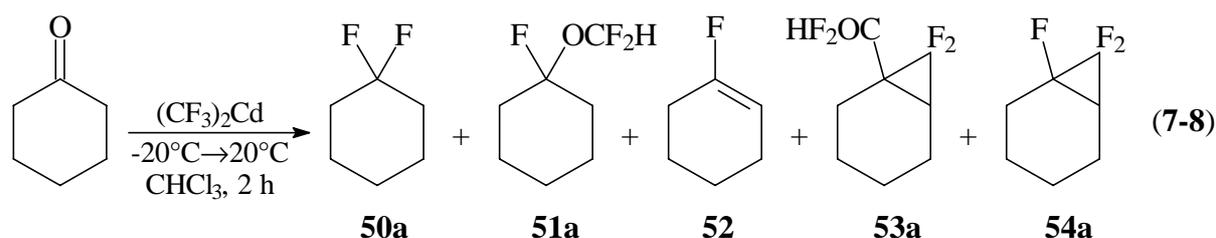
Die *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane sind bei Raumtemperatur instabil und zersetzen sich über einen Zeitraum von 3 - 4 Stunden unter Eliminierung von Fluorwasserstoff zu braunen, teerartigen Substanzen, welche kein Fluor mehr enthalten. Bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  können die Verbindungen jedoch über einen Zeitraum von mehreren Tagen unzersetzt gelagert werden.

Die Reaktionsansätze der aliphatischen Aldehyde müssen direkt nach Ablauf der Umsetzung aufgearbeitet werden, da die Zersetzung der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane **48** durch gebildetes Cadmiumfluorid beschleunigt wird. In einem Kontrollexperiment, bei dem aufgereinigtes 1-Fluor-1-(difluormethoxy)-3-phenylpropan **48e** bei Raumtemperatur mit Cadmiumfluorid versetzt wurde, konnte dies bestätigt werden. Innerhalb von 30 Minuten trat eine Verfärbung des Gemisches ein und bereits nach 90 Minuten bei  $25^{\circ}\text{C}$  konnte NMR-spektroskopisch kein Fluor mehr nachgewiesen werden.

### 7.3 Reaktion mit Ketonen

Bei der Umsetzung von Ketonen mit Bis(trifluormethyl)cadmium werden in Analogie zur Reaktion aliphatischer Aldehyde *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane erhalten. Die Ausbeuten sind allerdings geringer und die Reaktionen verlaufen weniger spezifisch, wobei in allen Fällen auch *gem*-Difluoralkane gebildet werden. Bei Ketonen mit  $\alpha$ -ständigen H-Atomen wurden ferner auch Fluoralkene sowie Difluor- und Trifluorcyclopropane im Produktgemisch gefunden.

Die Reaktion von Cyclohexanon mit Bis(trifluormethyl)cadmium führt zu einem Gemisch aus 1,1-Difluorcyclohexan **50a**, 1-Fluor-1-(difluormethoxy)cyclohexan **51a**, 1-Fluorcyclohexen **52**, 7,7-Difluor-1-(difluormethoxy)bicyclo[4.1.0]-heptan **53a** und 1,7,7-Trifluorbicyclo[4.1.0]-heptan **54a**.



Wie aus Tabelle 7-4 ersichtlich ist, hängt die Produktverteilung vom Mengenverhältnis der Edukte ab. Während der Anteil an **50a**, **51a** und **53a** im Produktgemisch nahezu konstant bleibt, verhalten sich die Anteile des Alkens **52** und des Trifluorcyclopropanes **54a** antiproportional. Mit steigender Menge an Bis(trifluormethyl)cadmium nimmt der Anteil an **54a** zu, während der Anteil an **52** sinkt. Dies lässt darauf schließen, dass **54a** durch Difluorcyclopropanierung von **52** gebildet wird.

**Tabelle 7-4** Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgemisches bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ <sup>a</sup>

	$(\text{CF}_3)_2\text{Cd} : \text{Cyclohexanon}$ <sup>b</sup>			
	10 : 1	4 : 1	1 : 1	1 : 2
<b>50a</b>	19 %	17 %	21 %	17 %
<b>51a</b>	42 %	39 %	33 %	34 %
<b>52</b>	-	17 %	27 %	41 %
<b>53a</b>	8 %	5 %	6 %	3 %
<b>54a</b>	31 %	22 %	13 %	5 %

<sup>a</sup> <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch durch Integration bestimmt, nicht umgesetztes Edukt wurde nicht berücksichtigt.

<sup>b</sup> Molares Verhältnis.

Die Umsetzung von Aceton, *i*-Butylmethylketon und Acetophenon mit einem Überschuss an  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  führt zu Gemischen aus *gem*-Difluoralkanen **50**, *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkanen **51**, 1,1-Difluor-2-(difluormethoxy)cyclopropanen **53** und Trifluorcyclopropanen **54** (Gl. 7-9).

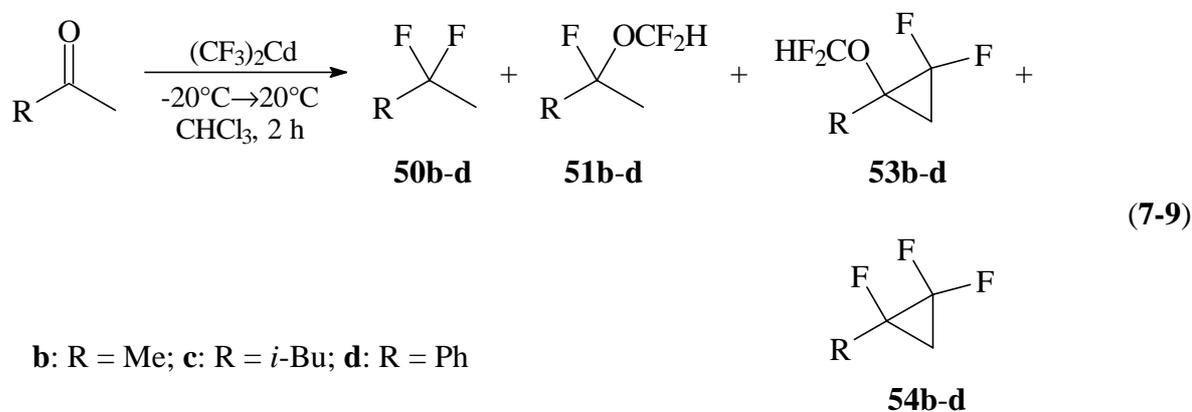
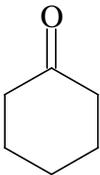
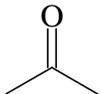
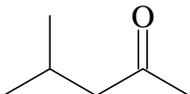
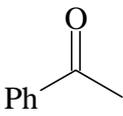
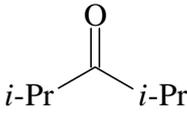
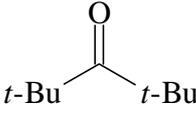
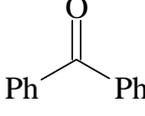


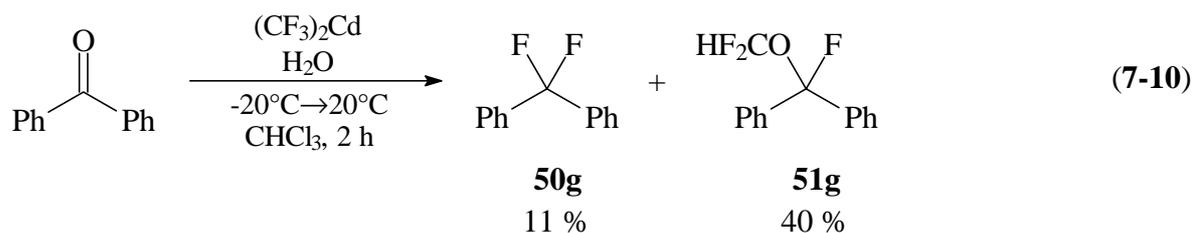
Tabelle 7-5 gibt einen Überblick über die eingesetzten Ketone und Ausbeuten der Umsetzungen.

**Tabelle 7-5** Ausbeuten der Umsetzung von Ketonen mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  <sup>a</sup>

Keton		<b>50</b>	<b>51</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	Gesamt
	<b>a</b>	16 %	30 %	6 %	12 %	64 %
	<b>b</b>	18 %	35 %	10 %	<i>c</i>	63 %
	<b>c</b>	17 %	32 %	11 %	11 %	71 %
	<b>d</b>	28 %	3 %	14 %	8 %	53 %
	<b>e</b>	5 %	17 %	<i>c</i>	<i>c</i>	22 %
	<b>f</b>	10 %	5 %	-	-	15 %
	<b>g</b>	16 %	4 %	-	-	20 %

<sup>a</sup> Bei einem molaren  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ :Keton-Verhältnis von 2:1; NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale von Edukt und Produkt bestimmt. <sup>b</sup> Produktgemisch enthält 11 % 2-Fluorpropan. <sup>c</sup> NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. <sup>d</sup> Produktgemisch enthält 5 % 2-Fluor-4-methyl-1-penten. <sup>e</sup> Produktgemisch enthält < 5 %  $\alpha$ -Fluorstyrol.

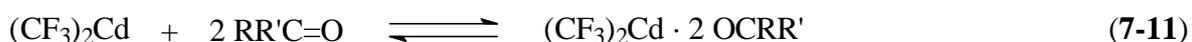
Ausgehend von Di-*i*-propylketon, Di-*t*-butylketon oder Benzophenon wird mit deutlich geringeren Gesamtausbeuten lediglich ein Gemisch aus *gem*-Difluoralkan und *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkan erhalten. Wird Benzophenon nicht getrocknet, steigt der Anteil an Fluor(difluormethoxy)diphenylmethan **51g** im Produktgemisch auf Kosten des *gem*-Difluoralkans. Die Bildung von **51g** ist daher auf im Edukt enthaltene Feuchtigkeit zurückzuführen.



Ebenso wie die von den Aldehyden abgeleiteten *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane zersetzen sich die Verbindungen **51** innerhalb von 2 - 3 Stunden unter Eliminierung von Fluorwasserstoff. Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  können sie jedoch unzersetzt über mehrere Wochen hinweg gelagert werden. Die Zersetzung wird auch hierbei durch Zusatz von Fluorid beschleunigt.

#### 7.4 Mechanismus der Umsetzungen

Da die Carbonyl-Verbindungen zu einer Komplexbildung des Bis(trifluormethyl)cadmiums befähigt sind, erfolgt dessen Zersetzung erst bei Temperaturen deutlich oberhalb von  $0^{\circ}\text{C}$ . Diese Addukt-Bildung kann auch für eine mögliche Aktivierung des Aldehyds bzw. Ketons verantwortlich sein.



Die Bildung von *gem*-Difluoralkanen und *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkanen kann analog zu den Dichlorcarben-Reaktionen über intermediäre Difluorcarbonyl-Ylide erfolgen (vgl. Abb. 7-2). Diese können einerseits durch einen carbenoiden Übergangszustand direkt aus den Carbonyl-Addukten (a) oder durch Addition von freiem Difluorcarben an die Carbonyl-Funktion gebildet werden (b).

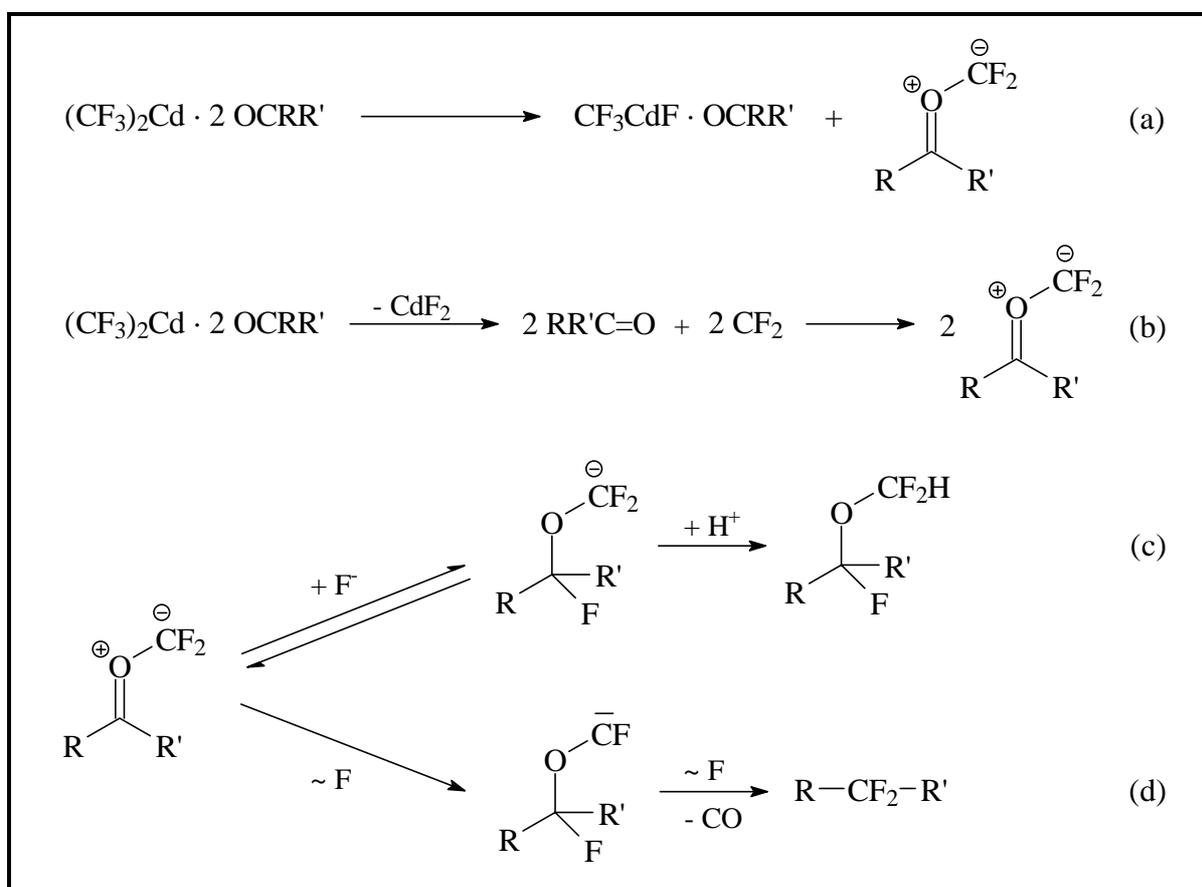
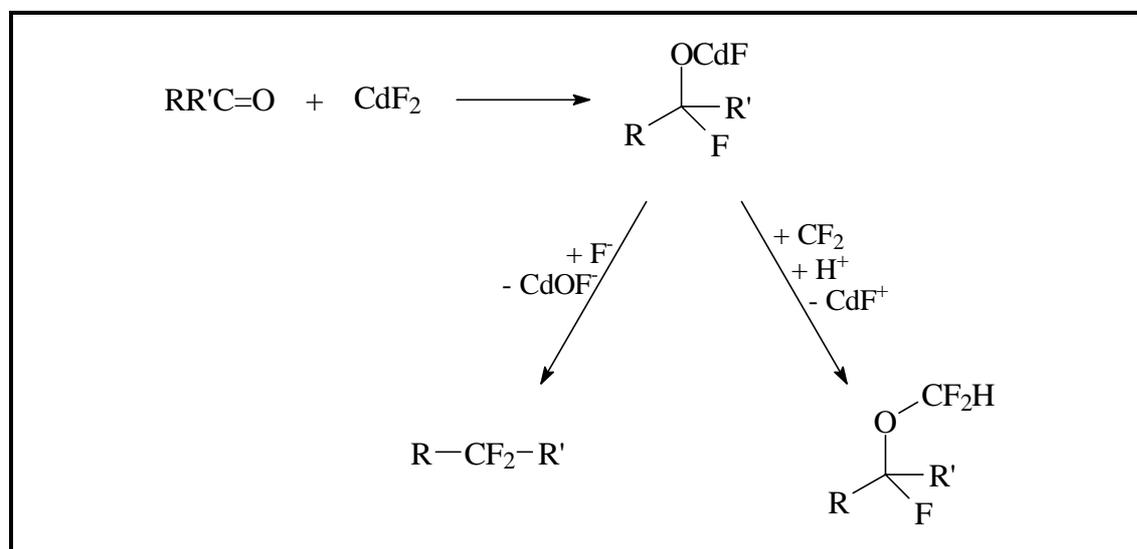


Abb. 7-2 Reaktionssequenz mit intermediären Difluorcarbonyl-Yliden

Die Carbonyl-Ylide können nun Fluorid addieren, welches aus der Zersetzung von  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  stammt und gehen letztlich in *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane über (c). Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kann hierbei die Protonierung angesehen werden, wobei die hierfür benötigten Protonen nicht aus dem Lösungsmittel Chloroform stammen, da bei Umsetzungen in Chloroform- $d_1$  keine  $\text{OCF}_2\text{D}$ -Gruppierungen beobachtet werden konnten. Da zusätzlich in geringen Mengen ein braunes, viskoses Öl gebildet wird, kann von einer fluorid-katalysierten Deprotonierung des Edukts ausgegangen werden, die bei den aromatischen Aldehyden nicht erfolgen kann. In Konkurrenz zur Addition von Fluorid steht der Zerfall der Ylide über intermediäre (1-Fluoralkoxy)fluorcarbene in *gem*-Difluoralkane (d), so dass in diesem Fall die wesentlich langsamere Umlagerung mit CO-Eliminierung erfolgen muss.

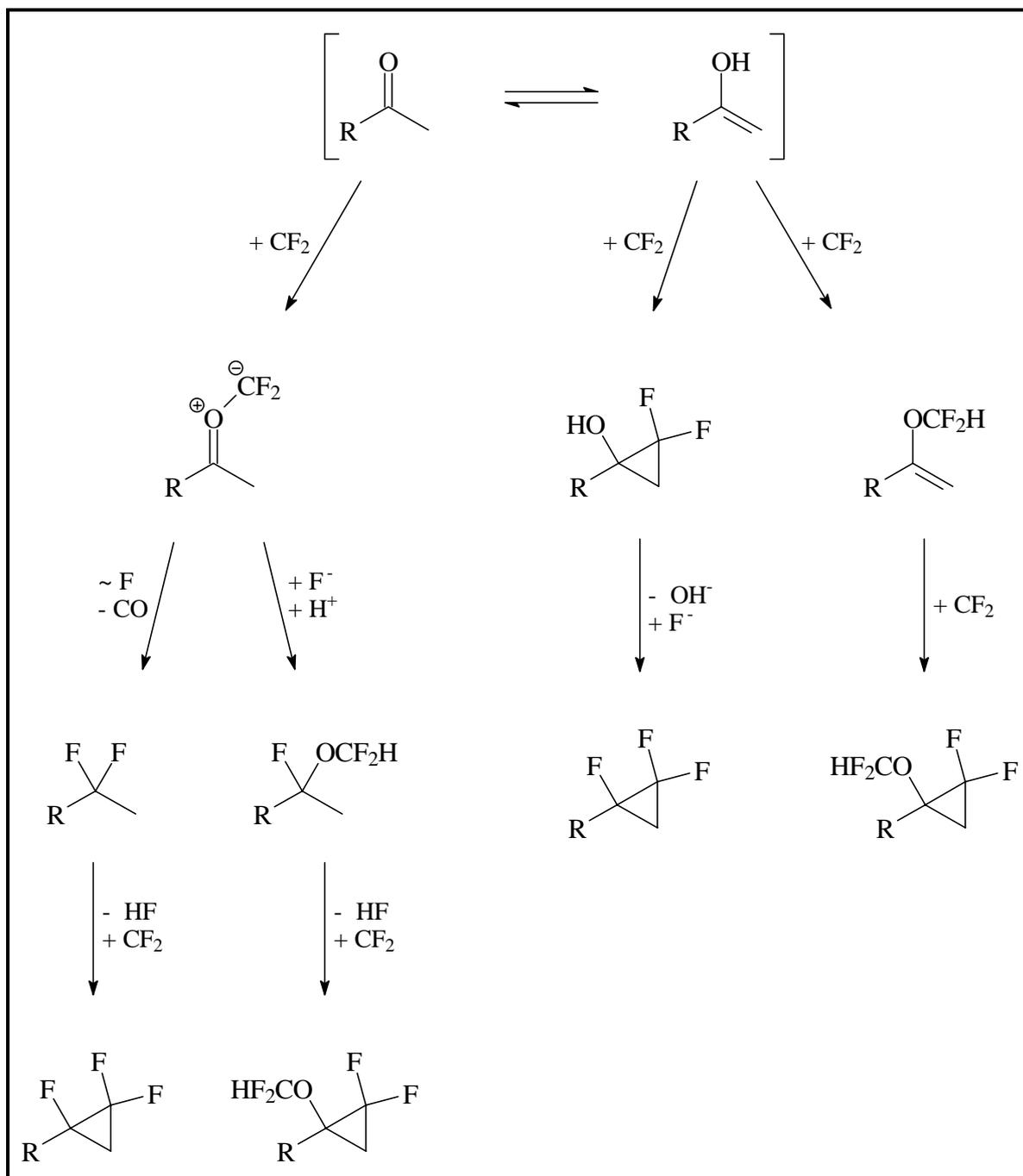
Eine andere Möglichkeit ist die Aktivierung des Aldehyds oder Ketons durch Cadmiumfluorid, welche nach Addition von Fluorid bzw. Difluorcarben letztlich ebenfalls zur Bildung von *gem*-Difluoralkanen bzw. *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkanen führen könnte (vgl. Abb. 7-3).



**Abb. 7-3** Reaktionssequenz ohne intermediäre Difluorcarbonyl-Ylide

Ein deutlicher Hinweis für die intermediäre Bildung von Difluorcarbonyl-Yliden wurde durch den Nachweis von CO in den flüchtigen Komponenten der Reaktionsgemische erbracht. Außerdem konnten keine fluorhaltigen Produkte durch Umsetzung von Ketonen mit aus  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  generiertem Cadmiumfluorid erhalten werden.

Die Bildung von fluorierten Cyclopropanen aus Ketonen mit  $\alpha$ -ständigen H-Atomen kann auf zwei Wegen erfolgen (vgl. Abb. 7-4): Durch  $\text{CF}_2$ -Addition an die C,C-Doppelbindung der Enolform des Ketons wird ein (2,2-Difluor-1-hydroxycyclopropyl)alkan gebildet, welches durch freies Fluorid schließlich in ein 1,1,2-Trifluorcyclopropan überführt wird. Die Bildung von 1,1-Difluor-2-(difluormethoxy)cyclopropanen verläuft dementsprechend über eine  $\text{CF}_2$ -Insertion in die OH-Bindung des Enols und anschließender Difluorcyclopropanierung.

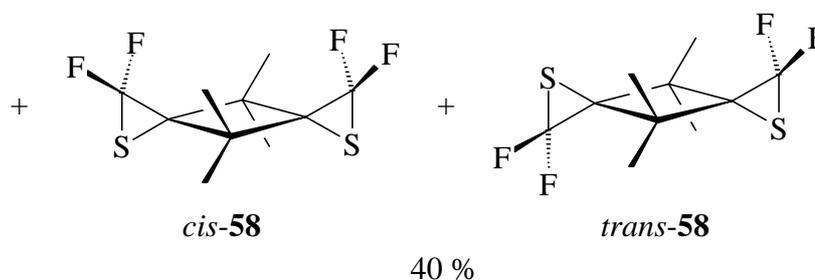
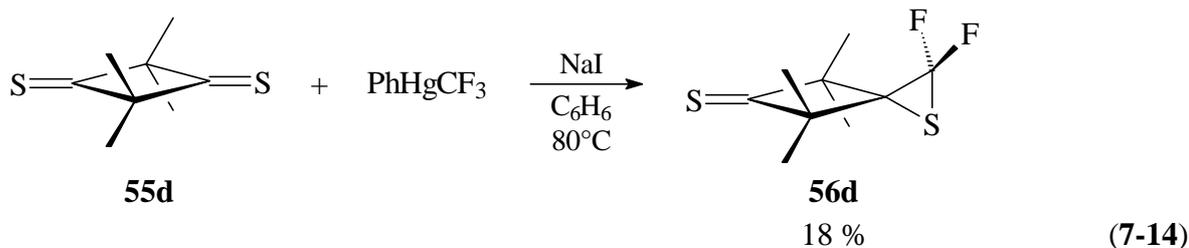
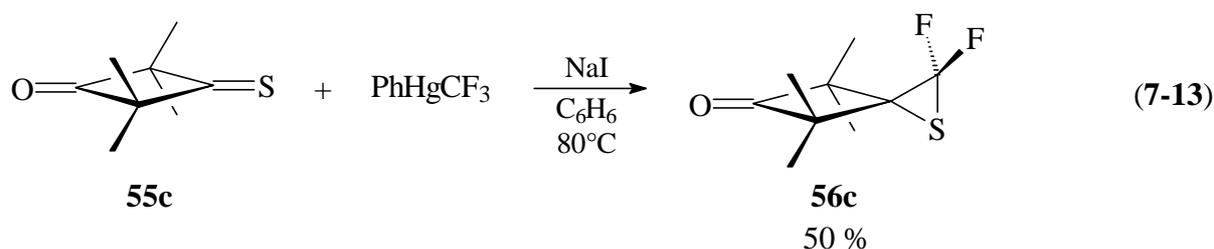
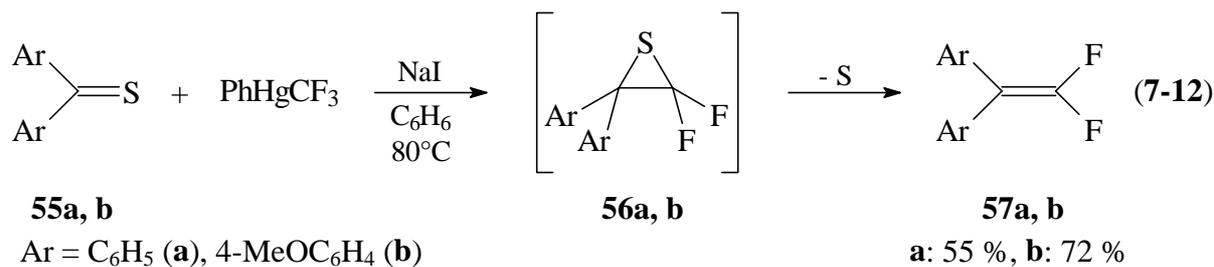


**Abb. 7-4** Möglicher Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung von Methylketonen

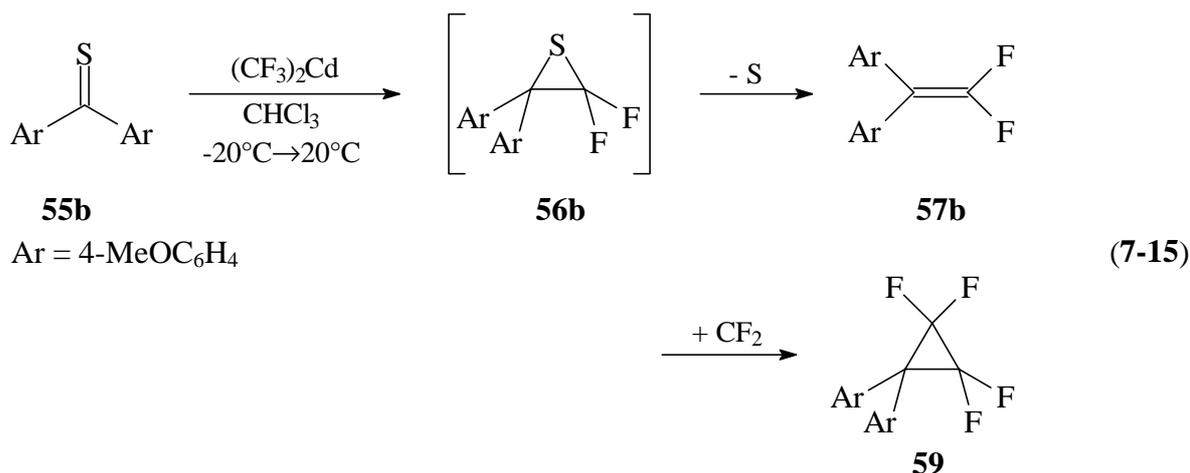
Die hierfür erforderlichen Zwischenprodukte, 1,1-Difluor-2-hydroxycyclopropane bzw. 2-Difluormethoxy-1-alkene, konnten jedoch in keinem der untersuchten Fälle nachgewiesen werden. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die Bildung von Difluor- bzw. Trifluor-cyclopropanen ausgehend von *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkanen bzw. *gem*-Difluoralkanen durch Eliminierung von Fluorwasserstoff und anschließender  $\text{CF}_2$ -Addition an die gebildete C,C-Doppelbindung erfolgt. Für diesen Weg spricht, dass in den Produktgemischen teilweise geringe Mengen der entsprechenden  $\alpha$ -Fluoralkene nachgewiesen werden konnten.

## 7.5 Reaktion mit Thioketonen

Kürzlich wurde über die Darstellung von *gem*-Difluorthiirane durch Reaktion von Thioketonen mit Difluorcarben berichtet, wobei das Carben aus *Seyferth's* Reagenz ( $\text{PhHgCF}_3$ ) generiert wurde [126]. Während die von den aromatischen Thioketonen **55a** bzw. **55b** intermediär gebildeten Thiirane **56a** bzw. **56b** schnell zu den *gem*-Difluoralkene **57a** bzw. **57b** desulfuriert werden, konnten aus den cycloaliphatischen Thioketonen **55c** bzw. **55d** die entsprechenden *mono*- $\text{CF}_2$ -Additions-Produkte **56c** bzw. **56d** sowie die Zweifachadditions-Produkte *cis*- bzw. *trans*-**58** erhalten werden.



Die eigenen Untersuchungen zur Reaktion von Difluorcarben mit aromatischen Thioketonen unter Verwendung von Bis(trifluormethyl)cadmium als Carbenquelle, stehen im Wesentlichen in Einklang mit diesen Ergebnissen. Bei der Umsetzung von 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon **55b** mit einem dreifachen Überschuss des Cadmium-Reagenzes werden neben geringen Mengen 1,1-Difluor-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethen **57b** als Hauptprodukt 1,1,2,2-Tetrafluor-3,3-bis(4-methoxyphenyl)cyclopropan **59** erhalten, welches durch Addition von Difluorcarben an die C,C-Doppelbindung von **57b** gebildet wird.



Bei **59** handelt es sich um eine farblose, kristalline Verbindung, von der eine Kristallstruktur (Abb. 7-5) erhalten werden konnte.

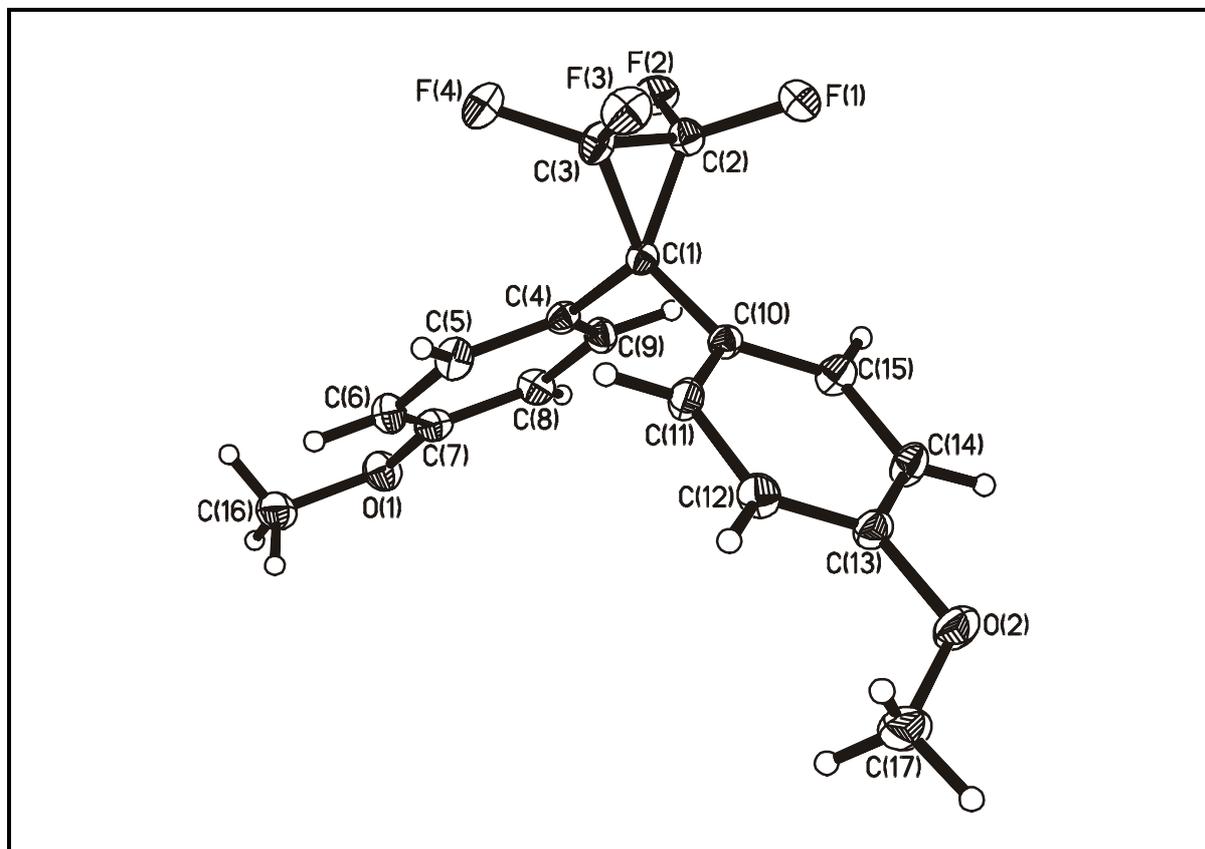
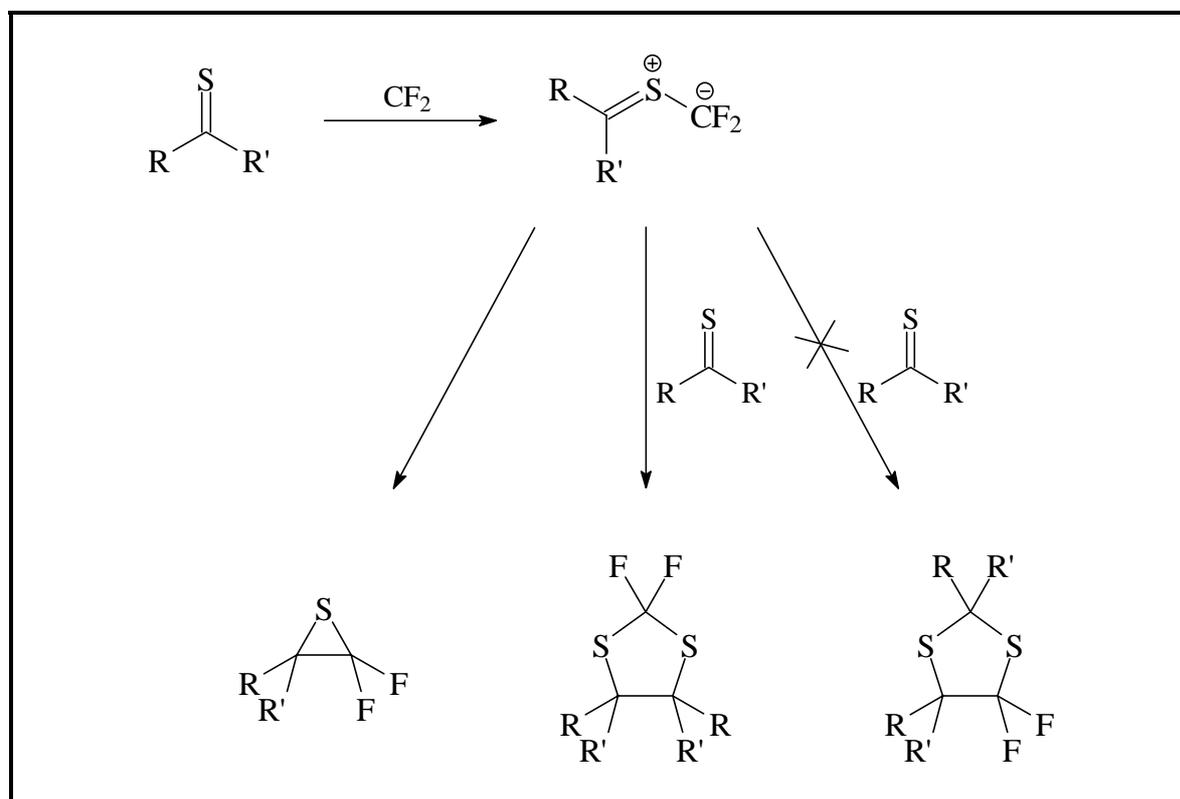
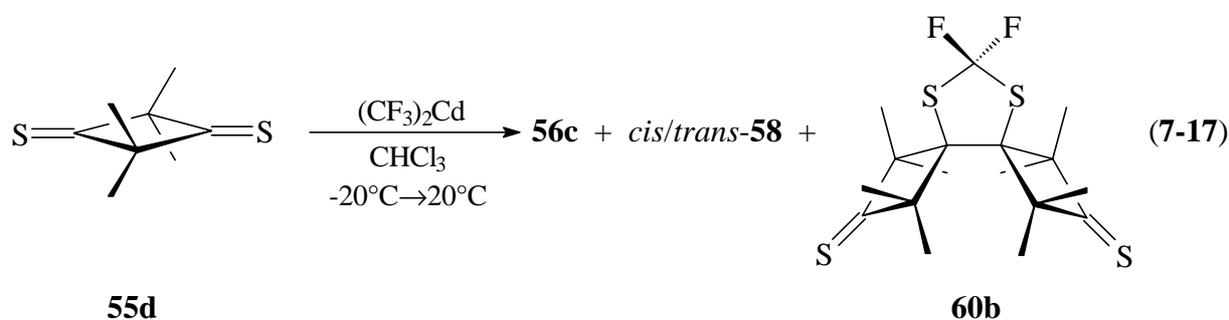
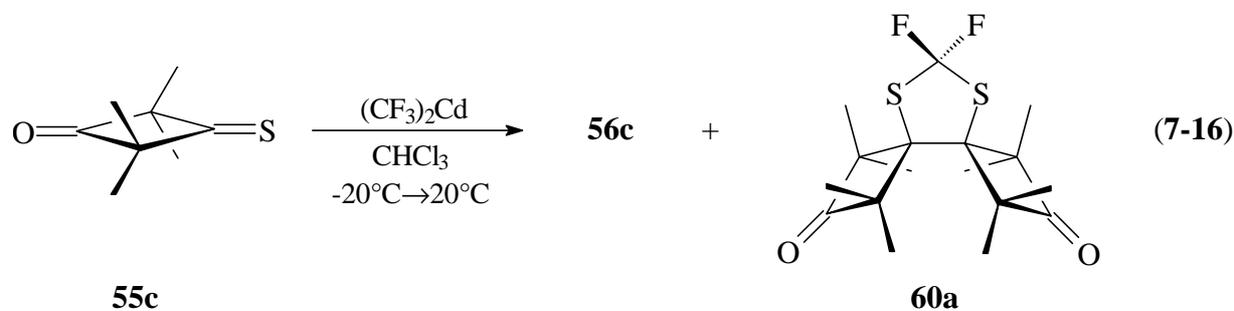


Abb. 7-5 Molekülstruktur von 1,1,2,2-Tetrafluor-3,3-bis(4-methoxyphenyl)cyclopropan **59**

Im Falle der cycloaliphatischen Thioketone 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon **55c** und 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion **55d** werden neben den entsprechenden *mono*-CF<sub>2</sub>-Additions-Produkten **56c** bzw. **56d**, sowie den *bis*-CF<sub>2</sub>-Additions-Produkten *cis*- bzw. *trans*-**58** die Dispiro[3.0.3]undecane **60a** bzw. **60b** erhalten, deren Bildung bei Verwendung von *Seyferth's* Reagenz als Difluorcarbenquelle nicht beschrieben wurde [126].

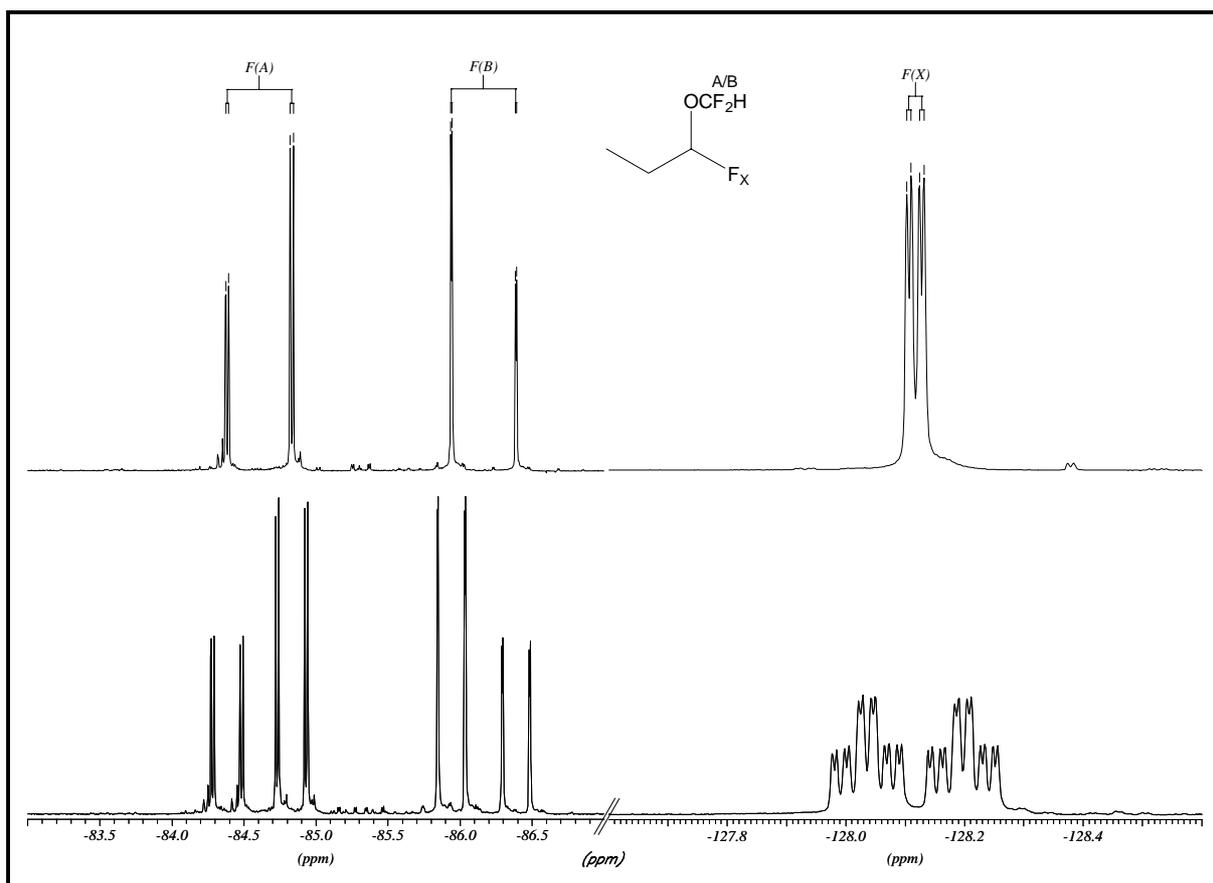


**Abb. 7-6** Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von Thioketonen

Die Bildung der Dispiro-Verbindungen **60a** bzw. **60b** kann in Analogie zu den Dichlorcarben-Reaktionen der Carbonyle durch primäre Bildung eines Difluorthiocarbonyl-Ylids erklärt werden (Abb. 7-6), das entweder zu einem Thiiran cyclisiert oder aber einer 1,3-dipolaren Addition an eine weitere C=S-Funktion unterliegt. Während jedoch die Dichlorcarbonyl-Ylide 4,4-Dihalogen-1,3-dioxolane bilden, reagieren die Difluorthiocarbonyl-Ylide mit genau umgekehrter Regioselektivität unter Bildung von 2,2-Difluor-1,3-dithiolanen. Die gleiche Regioselektivität wurde auch bei 1,3-dipolaren Additionen von Thiobenzophenon-S-Methylid an C=S-Funktionen beobachtet [127, 128].

## 7.6 NMR-Spektren der Reaktionsprodukte

In den Tabellen 9-30 und 9-31 sind die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Difluormethylbenzole aufgeführt. Insgesamt zeigen die ermittelten Daten keine Besonderheiten und befinden sich in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur für diesen Verbindungstyp publizierten Daten [66]. Die chemischen Verschiebungen der Fluor-Atome und deren Kopplungskonstanten variieren in nur sehr engen Grenzen von rund 2.5 ppm bzw. 2.5 Hz.



**Abb. 7-7**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 1-(Difluormethoxy)-1-fluorpropan **48a**. Im oberen Teil der Abbildung ist das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wiedergegeben, darunter befindet sich das  $^1\text{H}$ -gekoppelte Spektrum.

Da die von aliphatischen Aldehyden abgeleiteten 1,1-Difluoralkane in nur geringen Mengen als Verunreinigung der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane entstehen, konnten diese Verbindungen nicht vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die ermittelten NMR-Daten, welche in Tabelle **9-32** aufgeführt sind, stimmen recht gut mit den für die Difluormethylbenzole erhaltenen Daten überein.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane sind in den Tabellen **9-33** und **9-34** aufgelistet. Durch das Stereozentrum am  $\alpha$ -C-Atom der Alkyl-Kette wird die chemische Äquivalenz der Fluor-Atome der Difluormethoxy-Gruppe aufgehoben, welche infolgedessen AB-Systeme mit einer gemittelten Verschiebung von ca.  $-85$  ppm bilden. Die Differenz ihrer chemischen Verschiebungen beträgt rund  $1.5$  ppm und die  $^2J(\text{FF})$ -Kopplung ca.  $170$  Hz. Aufgrund der  $^4J(\text{FF})$ -Kopplung zum Fluor-Atom in der  $\alpha$ -Position der Alkylkette von rund  $3$  Hz bzw.  $8$  Hz beobachtet man in den protonenentkoppelten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ABX-Spinsysteme (Abb. **7-7**). Bezieht man die FH-Kopplungen mit ein, werden durch die zusätzliche chemische Inäquivalenz der Protonen in  $\beta$ -Position der Alkylkette komplexe Spinsysteme erhalten, deren Auswertung dadurch erleichtert wird, dass  $^4J(\text{FH})$ -Kopplungen über den Sauerstoff hinweg praktisch nicht beobachtbar sind.

Die weiteren NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindungen finden sich in den Tabellen **9-35** bis **9-37**.

Die Daten der (Difluormethoxy)difluor- und Trifluorcyclopropane sind in den Tabellen **9-39** und **9-40** aufgeführt, die Daten der Thioketon-Produkte finden sich in Kapitel 9.10.

---

## Kapitel 8

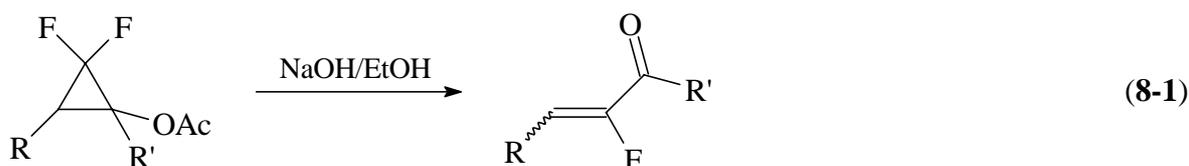
### Reaktionen der Difluorcyclopropane

Die Ringöffnung von Cyclopropanen ist eine effiziente Methode zum Aufbau von Alkylketten und zur Ringerweiterung von cyclischen Verbindungen [129, 130], z. B. die Isoprenoid-Synthese durch Umlagerung eines Cyclopropylcarbinol-Systems in eine Homoallylbromid-Einheit (*Julia-Johnson-Synthese*) [131]. Diese Reaktionen verlaufen in Übereinstimmung mit den Symmetrien der beteiligten Grenzorbitale disrotatorisch [132 - 138]. Ähnliche Ringöffnungs-Reaktionen an Difluorcyclopropyl-Derivaten könnten eine Methode für die Synthese von fluorierten, biologisch aktiven Verbindungen darstellen [139].

Dihalocyclopropan-Derivate gehen eine Vielzahl an Reaktionen ein, in denen sich ein Halogenatom entweder als gute Abgangsgruppe oder als potentielles Oxidanz gegenüber einem Organometall-Reagenz verhält. Während das Reaktionsverhalten von Dichlor- und Dibromcyclopropanen eingehend untersucht wurde, sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur wenige Reaktionen des *gem*-Difluorcyclopropyl-Systems bekannt, was wahrscheinlich unter anderem auf die, verglichen mit den Brom- oder Chlorhomologen, geringere Reaktivität der *gem*-Difluorcyclopropane zurückzuführen ist.

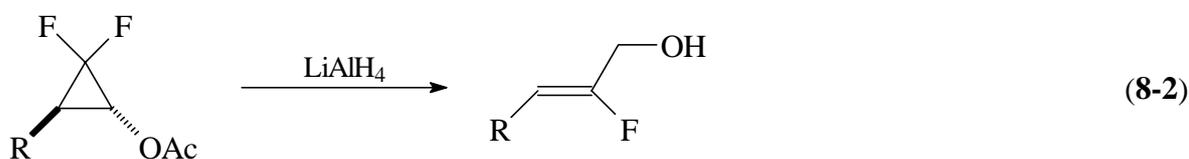
Neben der thermischen Umlagerung von 2,2-Difluorvinylcyclopropanen [140], wurden fast ausschließlich Reaktionen mit funktionalisierten *gem*-Difluorcyclopropanen beschrieben.

Die ersten Arbeiten zur Reaktivität des *gem*-Difluorcyclopropyl-Systems beschäftigten sich mit der alkalischen Solvolyse von Difluorcyclopropylacetaten, welche im Falle von monocyclischen Verbindungen in einer nicht stereospezifischen Ringöffnungsreaktion zu einem *E/Z*-Gemisch von Fluorenenen führt [141, 142].

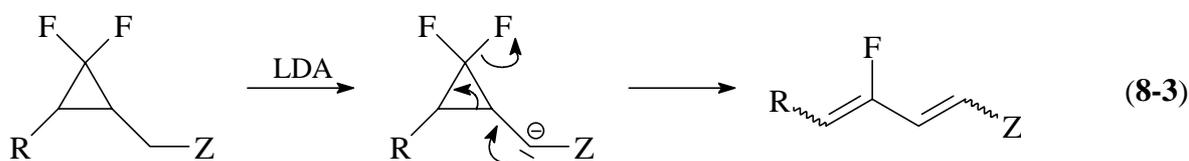


Im Falle von bicyclischen Difluorcyclopropylacetaten werden hingegen Gemische aus  $\alpha,\alpha$ -Difluorketonen,  $\alpha$ -Fluorenenen und  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -alkoxyketonen erhalten [143, 144].

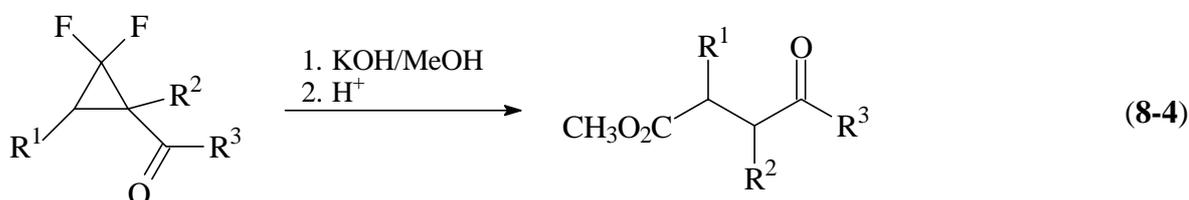
Ähnliche Reaktionen wurden bei der Hydrid-Reduktion von Difluorcyclopropylacetaten beobachtet [145], wobei mit hoher Stereoselektivität *Z*-Fluorallylalkohole entstehen.



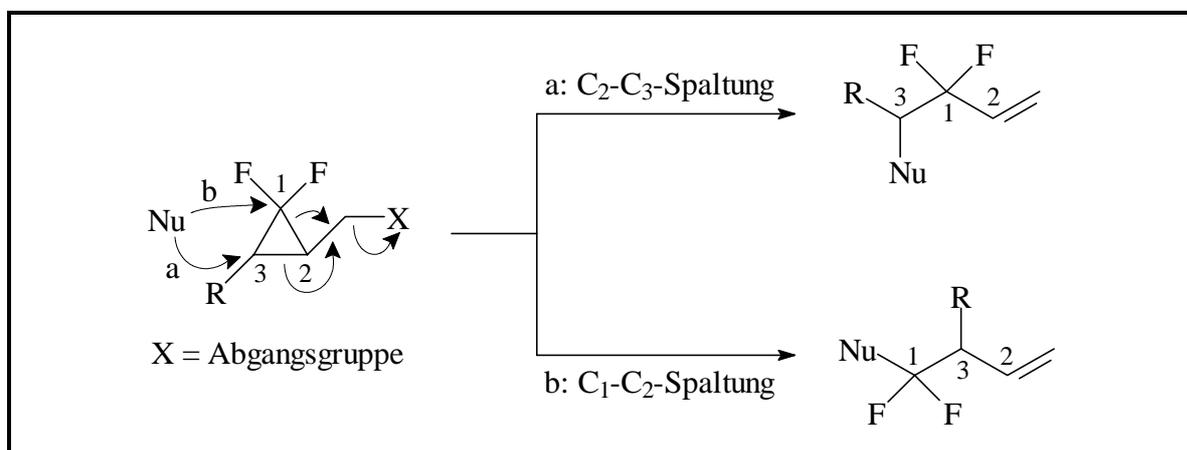
Eine andere Art der Ringöffnung wurde bei der Reaktion von *gem*-Difluorcyclopropyl-Derivaten, welche an  $\alpha$ -Position elektronenziehende Substituenten tragen, mit starken Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) beobachtet [146]:



Im Gegensatz zu *gem*-Difluorcyclopropylacetaten reagieren *gem*-Difluorcyclopropylketone mit Nucleophilen unter vollständigem Fluor-Verlust [62, 147].



Sowohl radikalische als auch nucleophile Ringöffnungen führen ausschließlich zu *E*-konfigurierten Difluorallyl-Systemen [148 - 150]. Allerdings sind diese Reaktionen generell auf *gem*-Difluorcyclopropane mit potentiellen Abgangsgruppen (Cl, Br, I, OR, etc.) in  $\alpha$ -Position beschränkt.



**Abb. 8-8** Mögliche Wege der nucleophilen Ringöffnung von *gem*-Difluorcyclopropanen

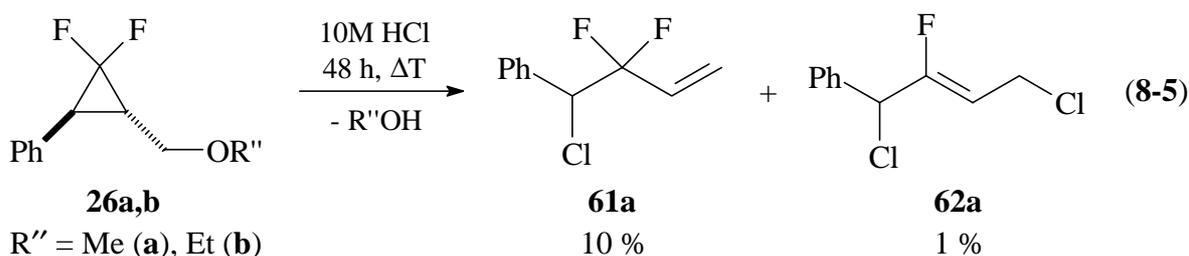
Die bisher beobachteten nucleophilen Öffnungen von in  $\alpha$ -Position potentielle Abgangsgruppen tragenden 1,1-Difluor-2-methylcyclopropanen erfolgten nach zwei Mechanismen (vgl. Abb. 8-8): Angriff des Nucleophils an C<sub>3</sub> sowie Spaltung der C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Bindung (Weg a) oder aber die Spaltung der C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindung (Weg b) nach einem nucleophilen Angriff an C<sub>1</sub> unter Bildung von 4,4-Difluor-1-butenen [150].

## 8.1 Reaktionen von *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivaten mit Halogenwasserstoffsäuren

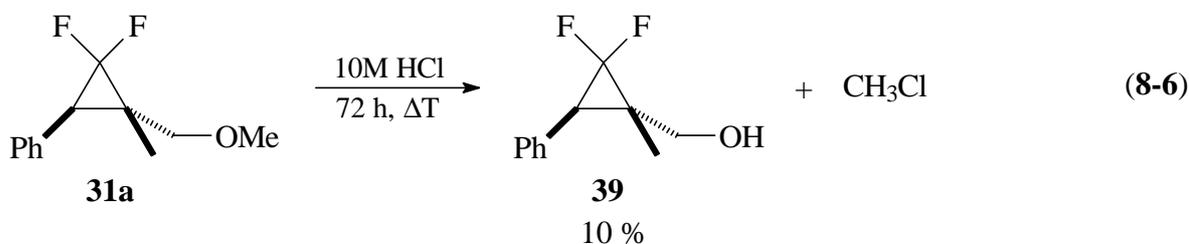
Ausgehend von den in Kapitel 4.4 beschriebenen difluorcyclopropanierten Propen-3-ol-Derivaten wurde untersucht, ob durch Halogenwasserstoffsäuren entsprechend Abb. 8-8 ein einfacher Zugang zu Difluorallylhalogeniden gegeben ist.

Die Öffnung der von Cinnamyl-Derivaten abgeleiteten 1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-phenylcyclopropan-Derivate mit Halogenwasserstoffsäuren verläuft selektiv unter Spaltung der C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Bindung (Numerierung gemäß Abb. 8-8) des Cyclopropanes; eine Spaltung der C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindung konnte nicht beobachtet werden. Einen Überblick über die beobachteten Reaktionen von *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivaten mit Halogenwasserstoffsäuren gibt Tabelle 8-6.

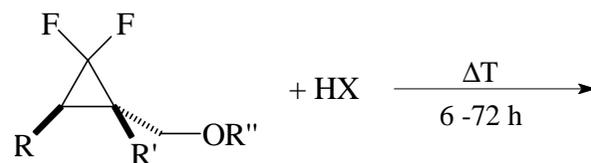
Durch Salzsäure erfolgt eine Ringöffnung der 3-phenylsubstituierten *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivate nur unter drastischen Bedingungen: Werden die 1,1-Difluor-2-(alkoxymethyl)-3-phenylcyclopropane **26a** bzw. **26b** mit konzentrierter Salzsäure über einen Zeitraum von 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wird mit lediglich rund 10 % Gesamtausbeute ein Gemisch aus 4-Chlor-3,3-difluor-4-phenyl-1-buten **61a** und *Z*-1,4-Dichlor-3-fluor-4-phenyl-2-buten **62a** erhalten. Der größte Teil der eingesetzten Difluorcyclopropane kann unverändert zurückgewonnen werden.



Eine zusätzliche Methyl-Substitution an C-2 (Numerierung gemäß Abb. 8-8) unterdrückt die Öffnung des Difluorcyclopropanringes. So wurde selbst nach 72 stündigem Erhitzen unter Rückfluss von 1,1-Difluor-2-methyl-2-methoxymethyl-3-phenylcyclopropan **31a** in konzentrierter Salzsäure neben dem Edukt lediglich geringe Mengen 1,1-Difluor-2-(hydroxymethyl)-2-methyl-3-phenylcyclopropan **39** erhalten, dessen Bildung auf eine säurekatalysierte Etherspaltung zurückzuführen ist.



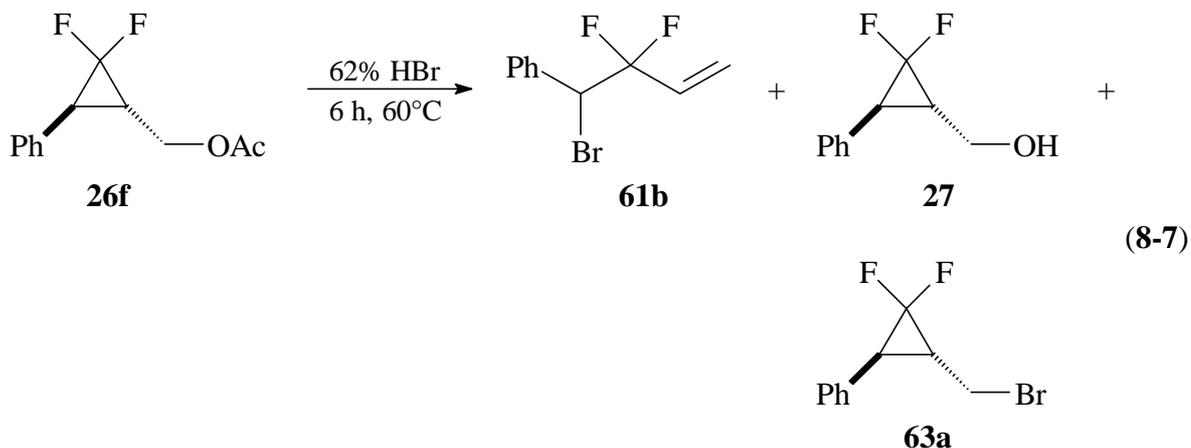
**Tabelle 8-6** Reaktionen der *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivate mit Halogenwasserstoffsäuren



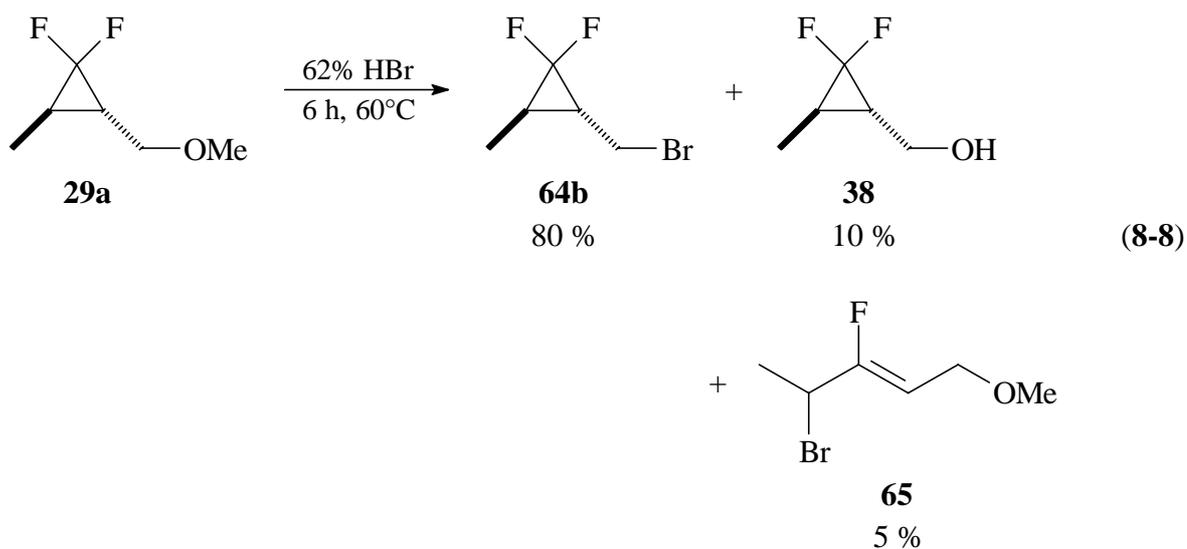
R	R'	R''	HX	Ausbeute der Produkte <sup>a</sup>				
Ph	H	Me, Et	HCl	10 %	1 %	-	-	-
Ph	Me	Me	HCl	-	-	-	10 %	-
Ph	H	Ac	HBr	60 % <sup>b</sup>	-	-	10 %	8 %
Me	H	Me	HBr	-	-	5 %	10 %	80 %
Ph	H	Me, Et	HI	14 %	-	-	-	-
Ph	Me	Me, Et	HI	11 %	-	-	-	-
Me	H	Me, Et	HI	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Bestimmt durch Integration der <sup>19</sup>F-NMR-Signale von Edukt und Produkt. <sup>b</sup> Isolierte Ausbeute.

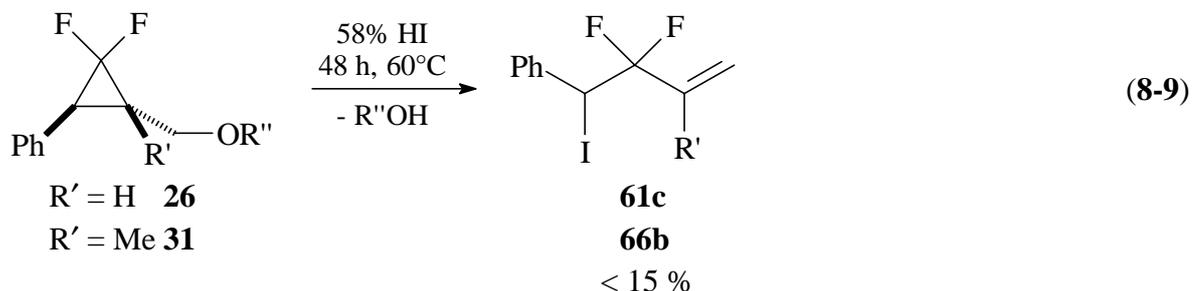
Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung der 1,1-Difluor-2-(alkoxymethyl)-3-phenylcyclopropane **26** mit 62 % Bromwasserstoffsäure bei 60°C nach 6 Stunden 4-Brom-3,3-difluor-4-phenyl-1-buten **61b** mit 60 % Umsatz. Im Falle des 2-(Acetoxymethyl)-1,1-difluor-3-phenylcyclopropans **26f** werden als weitere Reaktionsprodukte die Esterspaltungsprodukte 1,1-Difluor-2-(hydroxymethyl)-3-phenylcyclopropan **27** (ca. 10 %) und 2-(Brommethyl)-1,1-difluor-3-phenylcyclopropan **63a** (ca. 8 %) gebildet.



Obwohl in einer früheren Arbeit über mit geringen Ausbeuten verlaufende Öffnungen von an C<sub>3</sub> methylsubstituierten Difluorcyclopropylcarbinolen durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure berichtet wurde [150], ist es nicht gelungen, derartige Derivate in 4-Brom-3,3-difluor-1-penten zu überführen: Durch 6 stündiges Erhitzen mit 62%iger Bromwasserstoffsäure wurde aus 1,1-Difluor-3-methyl-2-(methoxymethyl)cyclopropan neben den Etherspaltungsprodukten **38** und **64b** mit 5 % Ausbeute 4-Brom-3-fluor-1-methoxy-2-penten **65** erhalten.



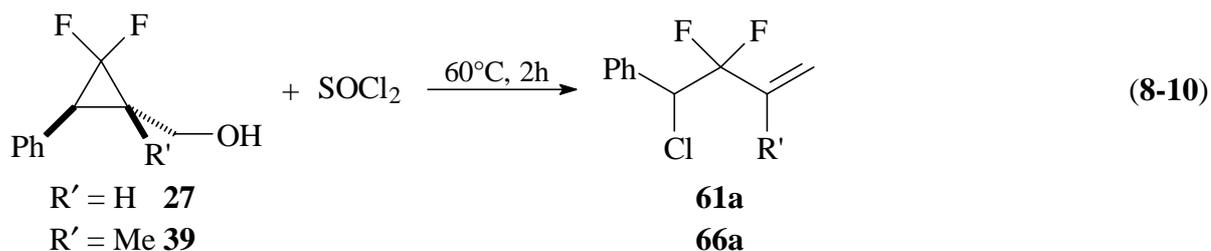
Die Reaktivität von Iodwasserstoffsäure ist deutlich geringer als die von Bromwasserstoffsäure:



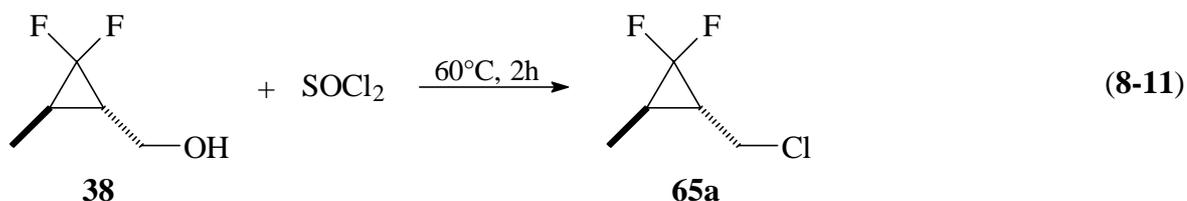
## 8.2 Reaktionen von *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivaten mit anorganischen Halogeniden

Da mit Ausnahme der Bromverbindungen die 3,3-Difluor-4-halogen-4-phenyl-1-butene **61** bzw. **66** nur mit äußerst unbefriedigenden Ausbeuten aus den entsprechenden Difluorcyclopropylcarbinol-Derivaten mit Halogenwasserstoffen zugänglich sind, wurde versucht, einen anderen Zugang zu dieser Substanzklasse zu entwickeln. Dazu wurden die Reaktionen einiger ausgewählter *gem*-Difluorcyclopropylcarbinole und deren Derivate mit  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiI}$  untersucht.

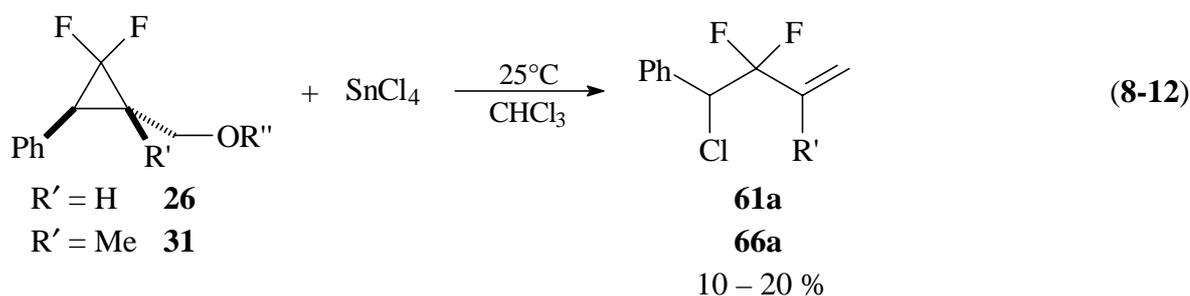
Die 1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-phenylcyclopropane können durch 2 stündiges Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$  in Thionylchlorid in die entsprechenden 4-Chlor-3,3-difluor-4-phenyl-1-butene **61a** bzw. **66a** überführt werden, welche mit 70-80 % Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden können.



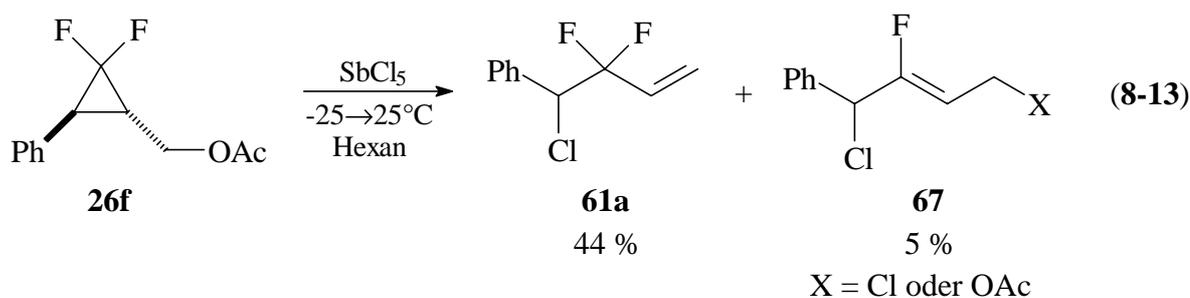
Alkoxy-Derivate reagieren unter gleichen Bedingungen nicht, während 1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-methylcyclopropan lediglich chloriert wird:



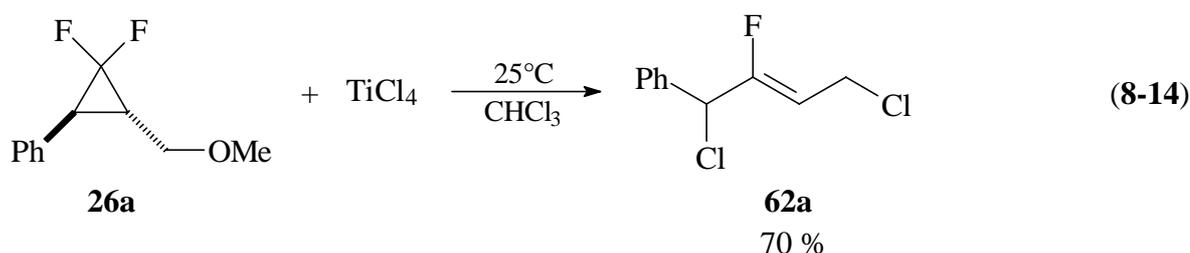
Unter weitgehender Zersetzung reagiert  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{SbCl}_5$  bereits bei Raumtemperatur:



Wird hingegen eine Lösung des im Überschuss eingesetzten Acetates **26f** in Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  mit Antimonpentachlorid versetzt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, kann mit 44 % Ausbeute 4-Chlor-3,3-difluor-4-phenyl-1-buten **61a** erhalten werden. Daneben wird zu ca. 5 % durch nucleophile Ringöffnung und Fluorid-Eliminierung Verbindung **67** ( $\delta(^{19}\text{F}) = -122.7$  ppm, dd,  $^3J(\text{FH}) = 35.9$  Hz,  $^3J(\text{FH}) = 22.5$  Hz) gebildet.

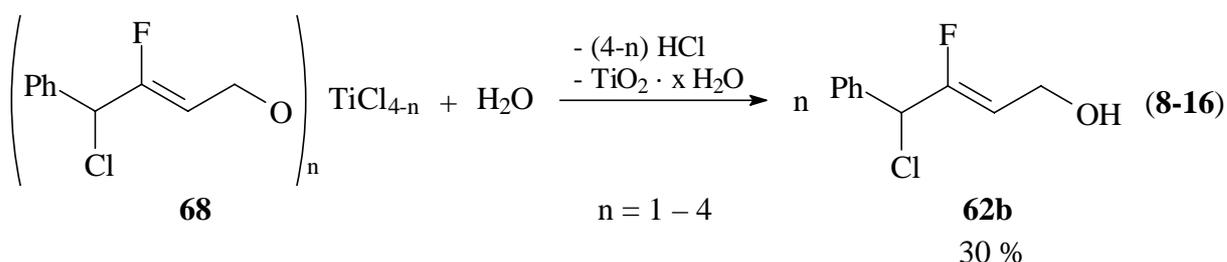
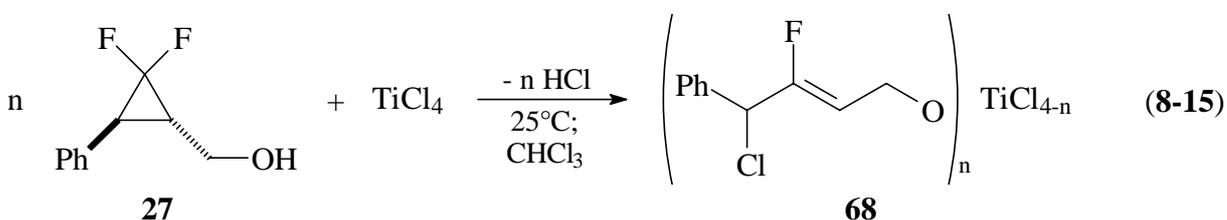


Demgegenüber verläuft die durch  $\text{TiCl}_4$  initiierte Ringöffnung von 1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-phenylcyclopropanen und deren Alkoxymethyl-Derivaten vollständig unter Fluorid-Eliminierung:



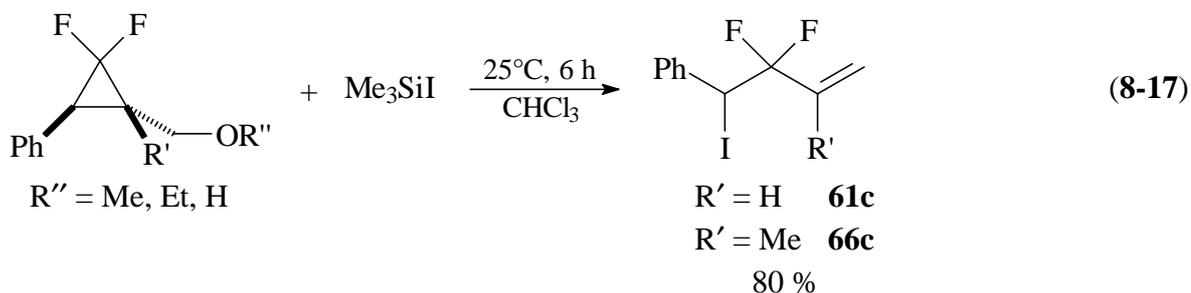
Hierbei erfolgt teilweise Zersetzung des Difluorcyclopropanen unter Bildung einer teerartigen Masse, welche kein Fluor enthält.

Wird das Hydroxymethylcyclopropan **27** eingesetzt, werden zunächst Titansäureester vom Typ **68** erhalten, welche durch wässrige Aufarbeitung in 4-Chlor-3-fluor-4-phenyl-2-butenalkohol **67b** überführt werden können.

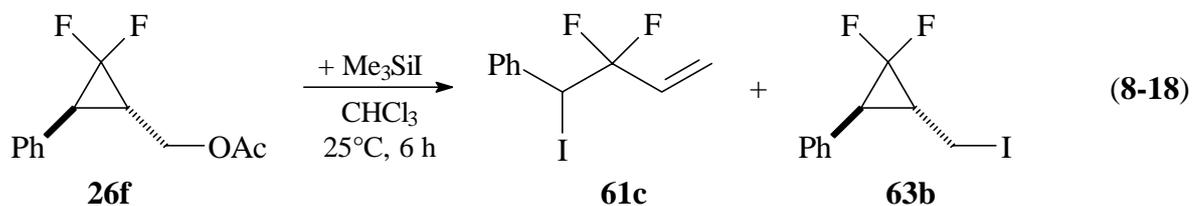


Mit Phosphorpentachlorid oder Aluminiumtrichlorid wird augenblicklich ein schwarzer Feststoff gebildet, in dem NMR-spektroskopisch kein Fluor nachgewiesen werden konnte.

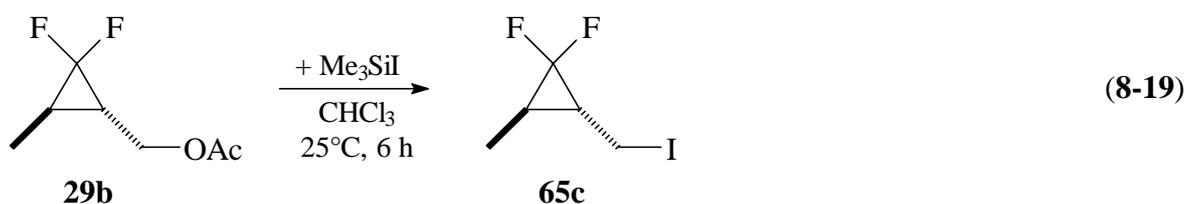
Wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben, ist die Umsetzung mit Trimethylsilyl-iodsilan eine gängige Methode zur Spaltung von Alkylethern. Dabei wird in einem ersten Schritt neben Alkyljodid der Trimethylsilylether des Alkohols gebildet, der durch Hydrolyse in den freien Alkohol überführt wird [78]. Im Rahmen der Untersuchungen zur asymmetrischen Difluorcyclopropanierung wurde versucht, diese Methode zur Etherspaltung am Beispiel der 2-Alkoxyethyl-1,1-difluor-3-phenylcyclopropane anzuwenden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass hierbei eine völlig andere Reaktion abläuft, da hierbei ausschließlich 3,3-Difluor-4-iod-4-phenyl-1-butene erhalten werden.



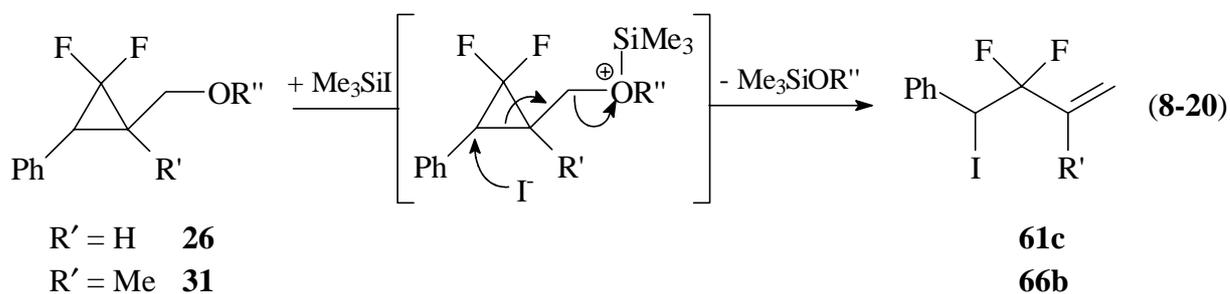
Demgegenüber wird aus 2-(Acetoxymethyl)-1,1-difluor-3-phenylcyclopropan **26f** ein 1:1-Gemisch mit 1,1-Difluor-2-(iodmethyl)-3-phenylcyclopropan **63b** gebildet.



Bei der Umsetzung von 2-(Acetoxymethyl)-1,1-difluor-3-methylcyclopropan erfolgt lediglich Halogenierung zu 1,1-Difluor-2-(iodmethyl)-3-methylcyclopropan **65c**.



Die durch Trimethyliodsilan initiierte Ringöffnung verläuft nach einem Mechanismus, welcher ähnlich dem der Etherspaltung ist:



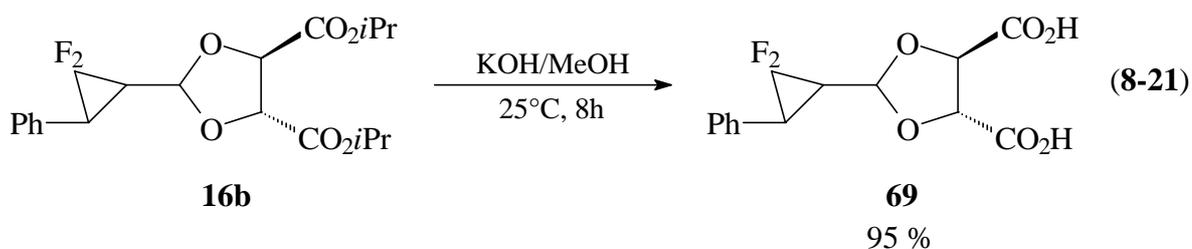
In einem ersten Schritt wird die Abgangsgruppe durch die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe aktiviert. Im zweiten Schritt erfolgt nucleophiler Angriff von Iodid an 3-Position des Cyclopropanringes unter Spaltung der  $\text{C}_2\text{-C}_3$ -Bindung und Verdrängung der Abgangsgruppe.

### 8.3 Reaktionen von *gem*-Difluorcyclopropyl-1,3-dioxolanen

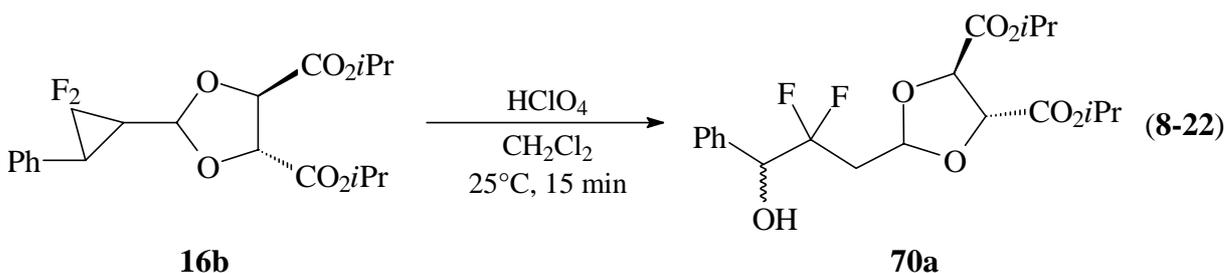
Im Fall der asymmetrischen Cyclopropanierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden nach *Yamamoto* konnte das über eine Acetal-Funktion gebundene chirale *Auxiliar*, Diisopropyltartrat, nach erfolgter Cyclopropanierung hydrolytisch abgespalten und damit ein chiraler Cyclopropylaldehyd erhalten werden [68, 69]. Die synthetisierten *gem*-Difluorcyclopropyl-1,3-dioxolane zeichnen sich jedoch durch eine sehr hohe Stabilität der Acetalunktionalität aus. Mit *p*-Toluolsulfonsäure/Wasser in Toluol als Lösungsmittel konnten selbst nach 72 stündigem Erhitzen unter Rückfluss keine Hinweise auf eine Acetalspaltung gefunden werden. Auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, 10%iger

Schwefelsäure oder 10%iger Trifluoressigsäure bleibt die Acetalfunktion erhalten. Es erfolgt in diesen Fällen jedoch eine langsame Esterspaltung unter Bildung der freien Säure. Auch der Zusatz von Butyraldehyd oder 2,2-Dimethoxypropan mit dem Ziel einer Umacetalisierung verliefen erfolglos.

Eine bessere Methode zur Darstellung der 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure **69** ist die Umsetzung ihrer Dialkylester mit Kaliumhydroxid in Methanol, da auch unter alkalischen Bedingungen keine Acetalspaltung erfolgt.

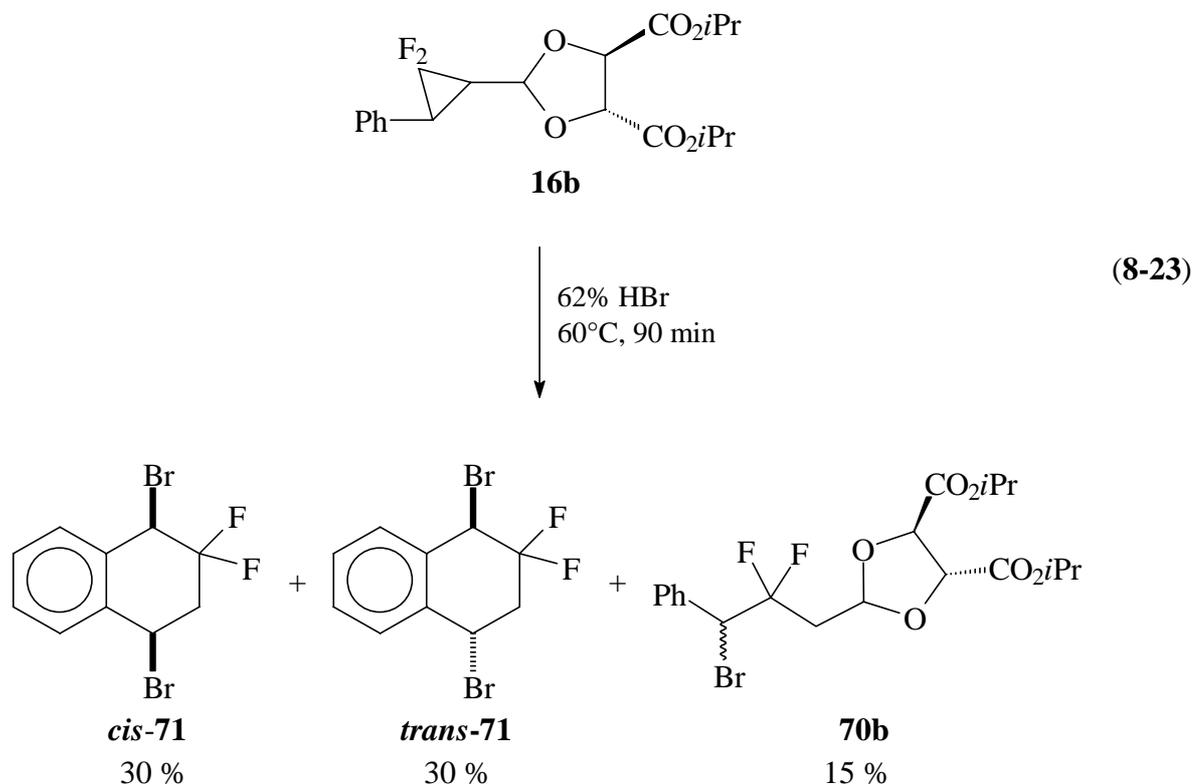


Mit 98%iger Trifluoressigsäure erfolgt bei Raumtemperatur Zersetzung der *gem*-Difluorcyclopropyl-1,3-dioxolane. Nach 30 Minuten konnte  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch keine  $\text{CF}_2$ -Gruppierung mehr nachgewiesen werden. Dagegen wurde aus 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester **16b** mit 70%iger Perchlorsäure ein 3:1-Gemisch aus zwei Verbindungen erhalten, welche durch Öffnung des Difluorcyclopropanes unter Spaltung der  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Bindung entstanden sind. Aus den sehr ähnlichen NMR-spektroskopischen Daten beider Verbindungen und der Tatsache, dass bei einer Öffnung des Cyclopropanringes eine Reaktion an einem Chiralitätszentrum abläuft, kann geschlossen werden, dass es sich hierbei um das Diastereomeren-Paar von 2-(2,2-Difluor-3-hydroxy-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester **70a** handelt.



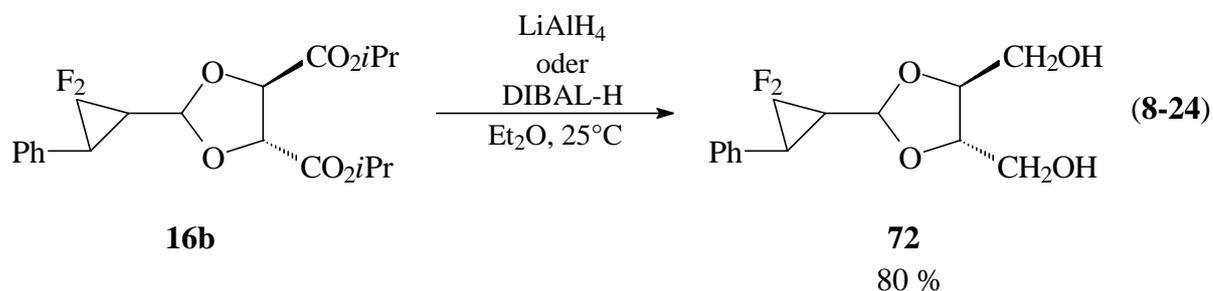
Beim Erhitzen des Diisopropylesters **16b** mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure wird ebenfalls eine Öffnung des Difluorcyclopropanes beobachtet. Allerdings wird das Ringöffnungs-Produkt, 2-(3-Brom-2,2-difluor-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester **70b**, mit lediglich 15 % Ausbeute erhalten.

Als Hauptprodukte dieser Umsetzung werden zu gleichen Teilen die beiden diastereomeren 1,4-Dibrom-2,2-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthaline *cis*-**71** und *trans*-**71** erhalten.

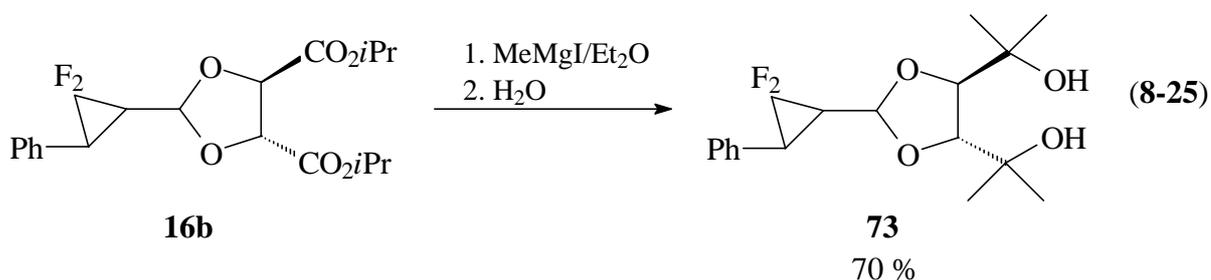


Mit Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  erfolgt ebenfalls keine Spaltung der Acetalfunktion. Auch die kürzlich beschriebenen Verfahren zur Acetalspaltung mittels  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{CN}$  [151] oder  $\text{LiCl} / \text{H}_2\text{O} / \text{DMSO}$  [152] blieben ebenso erfolglos wie die Umsetzung mit  $\text{Ph}_3\text{P} / \text{CS}_2$  [153].

Alle Versuche, die Acetale auf reaktivem Wege zu spalten, schlugen ebenfalls fehl. Bei der Umsetzung von **16b** mit  $\text{LiAlH}_4$  oder DIBAL-H erfolgt ausschließlich Reduktion der Carboxyl-Gruppen, wobei das Diol **72** erhalten wird.

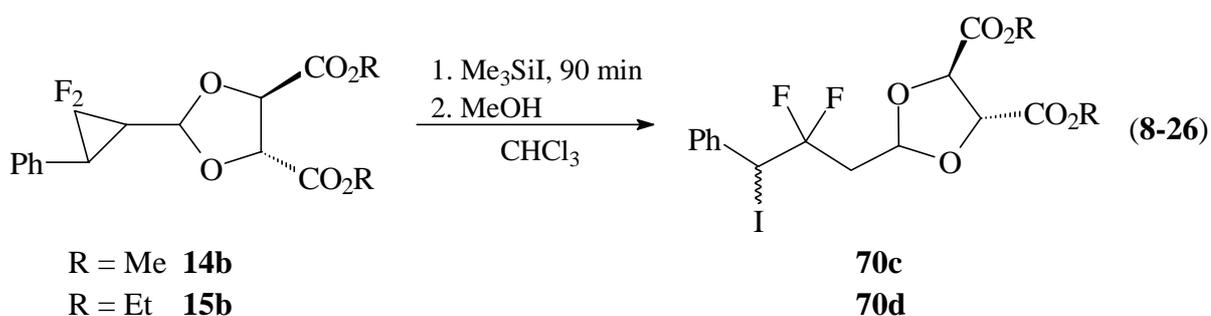


Durch Grignard-Reagenzien werden ausschließlich die Esterfunktionen angegriffen und **16b** wird durch Methylmagnesiumiodid quantitativ in 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-4,5-bis(1-hydroxy-1-methylethyl)-1,3-dioxolan **73** überführt:

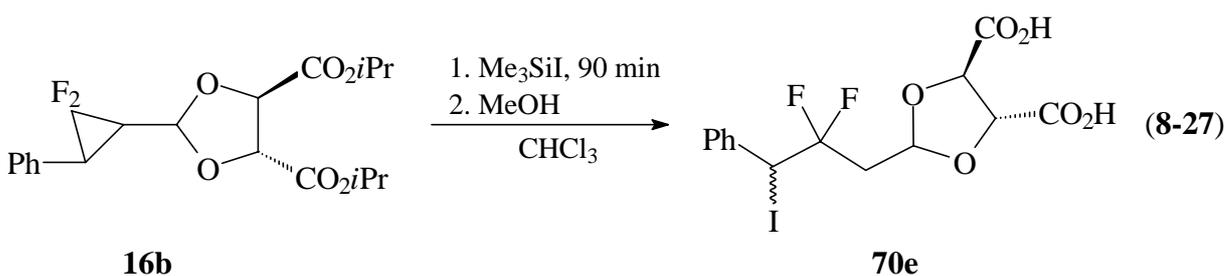


Auf oxidativem Wege ist es ebenfalls nicht gelungen die 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane zu spalten: Während **16b** bei Raumtemperatur nicht mit Bromwasser reagiert, erfolgt beim Erwärmen auf 60°C oder bei Zugabe von KOH vollständige Zersetzung des Difluorcyclopropyldioxolans. Auch nach 6 stündigem Einleiten von Ozon in eine Lösung von **16b** in Tetrachlorkohlenstoff [154] konnten keine Hinweise für eine Acetalspaltung gefunden werden.

Wie die Umsetzungen mit Perchlorsäure und Bromwasserstoffsäure zeigen, sind an *gem*-Difluorcyclopropyldioxolanen Reaktionen unter Öffnung des *gem*-Difluorcyclopropan möglich. Es wurde daher auch die Umsetzung der 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredialkylester mit Trimethylsilylan untersucht. Da die Ringöffnung unter Beteiligung eines Chiralitätszentrums verläuft, wird der resultierende 2-(2,2-Difluor-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredialkylester **70c** bzw. **70d** als Diastereomeren-Paar erhalten.



Im Fall des Diisopropylesters verläuft die Ringöffnung unter gleichzeitiger Esterspaltung zur Dicarbonsäure **70e**:



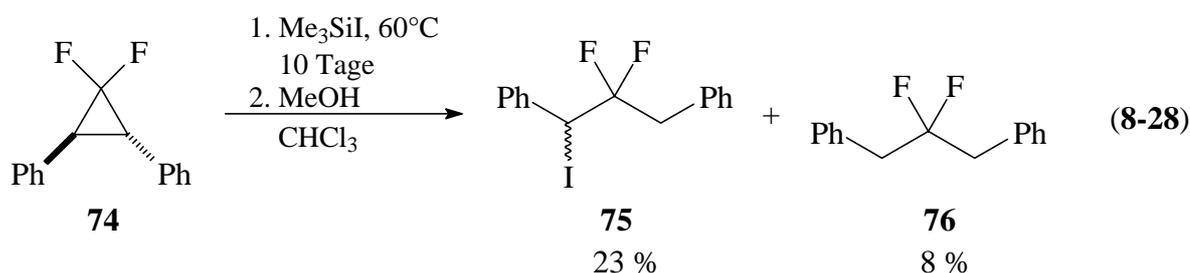
Das relative Verhältnis der entstehenden Diastereomere weicht deutlich von 1:1 ab (vgl. Tab. 8-7), beispielsweise wird beim Einsatz von nahezu reinem **16b** (94 %*de*) mit Trimethyliodsilan das Ringöffnungs-Produkt **70e** mit 76 %*de* erhalten. Im Gegensatz zu den Hydroxy- und Bromverbindungen **70a** bzw. **70b** tritt bei Raumtemperatur eine langsame Diastereoisomerisierung der Iodide **70c-70e** ein, so dass eine Lösung in Chloroform nach rund 8 Tagen beide Diastereomere zu gleichen Teilen (0 %*de*) enthält.

**Tabelle 8-7** Ringöffnungsreaktionen der *gem*-Difluorcyclopropyl-1,3-dioxolane

Reagenz	Edukt	Produkt <sup>a</sup>
HClO <sub>4</sub>	R = <i>i</i> Pr	<b>70a</b> 41 % <i>de</i>
48% HBr	R = <i>i</i> Pr	<b>70b</b> 77 % <i>de</i>
Me <sub>3</sub> SiI	R = Me	<b>70c</b> 52 % <i>de</i>
Me <sub>3</sub> SiI	R = Et	<b>70d</b> 61 % <i>de</i>
Me <sub>3</sub> SiI	R = <i>i</i> Pr	<b>70e</b> 76 % <i>de</i>

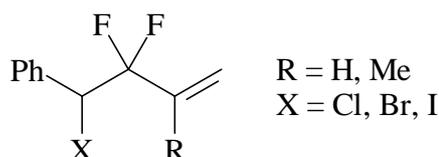
<sup>a</sup> NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bestimmt.

Die bei *gem*-Difluorcyclopropyl-1,3-dioxolanen beobachteten Ringöffnungen verlaufen im Unterschied zu den Reaktionen der *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivaten ohne Beteiligung einer Abgangsgruppe. Um nachweisen zu können, dass an phenylsubstituierten *gem*-Difluorcyclopropanen generell nucleophile Ringöffnungen ohne Beteiligung von Abgangsgruppen durchführbar sind, wurde *trans*-1,1-Difluor-2,3-diphenylcyclopropan **74** in Chloroform mit Trimethyliodsilan umgesetzt. Bei 60°C erfolgt eine langsame Öffnung des Difluorcyclopropanringes, wobei nach 10 Tagen neben nicht umgesetztem Edukt ca. 20 % 2,2-Difluor-1-iod-1,3-diphenylpropan **75** und ca. 10 % 2,2-Difluor-1,3-diphenylpropan **76** erhalten wurden.



## 8.4 NMR-Spektren der Reaktionsprodukte

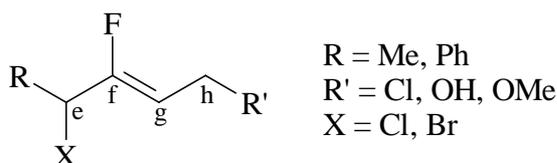
Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der 3,3-Difluor-4-halogen-4-phenyl-1-butene sind in Tabelle **9-41**, die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in den Tabellen **9-42** und **9-43** zusammengefasst. Bedingt durch das direkt benachbarte Chiralitätszentrum, bilden die Fluor-Atome der 3,3-Difluor-4-halogen-4-phenyl-1-butene AB-Spinsysteme mit einer Verschiebungsdifferenz von rund 1-10 ppm. Wie bei den zugrundeliegenden *gem*-Difluorcyclopropanen vergrößert sich die Verschiebungsdifferenz durch eine Methylsubstitution an  $\text{C}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ).



Die gemittelten  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungen betragen rund  $-100$  ppm und unterscheiden sich somit deutlich von denen der zugrundeliegenden Difluorcyclopropane. Die  $^2J(\text{FF})$ -Kopplungen liegen im Bereich von 240 Hz, die  $^2J(\text{FH})$ -Kopplungen von 10-20 Hz.

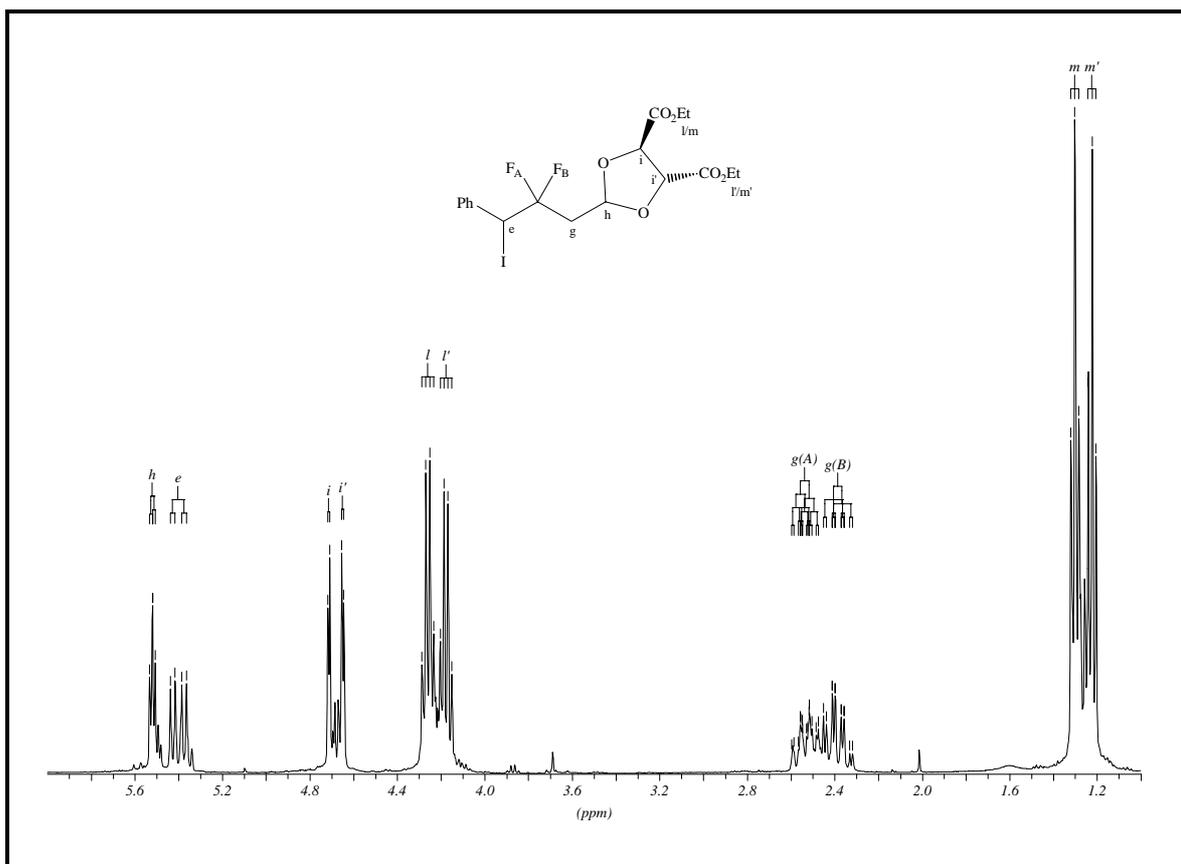
Die NMR-Spektren der 1,1-Difluor-2-halogenmethylcyclopropane sind denen der zugrundeliegenden (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate sehr ähnlich. Die chemischen Verschiebungen der nicht äquivalenten Fluor-Atome liegen zwischen  $-133$  und  $-143$  ppm. Die  $^2J(\text{FF})$ -Kopplungen betragen ca. 157 Hz, die  $^1J(\text{CF})$ -Kopplungen ca. 290 Hz und die *cis*- $^3J(\text{HF})$ -Kopplungen nehmen Werte von 13–16 Hz an (vgl. Tab. **9-20** und **9-22**).

In Tabelle **9-44** sind die NMR-spektroskopischen Daten der 2-Fluor-1-halogen-2-butene aufgeführt. Die  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungen betragen ca.  $-122$  ppm und liegen damit im typischen Erwartungsbereich für Fluoralkene [66].

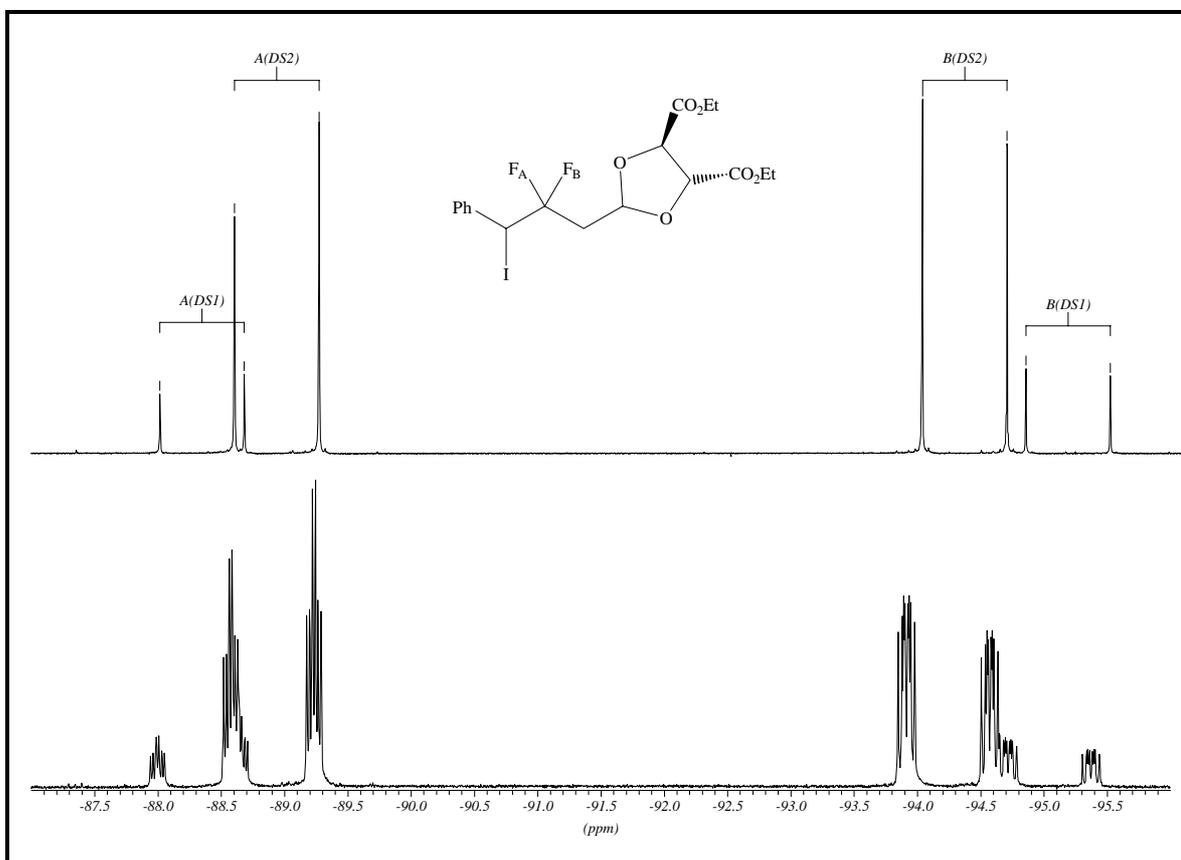


Die Konfiguration der Doppelbindung kann nicht eindeutig festgelegt werden, da die Größe der olefinischen  $^3J(\text{FH}_g)$ -Kopplungen der 1-Phenyl-Derivate ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) mit ca. 23 Hz sowohl im Erwartungsbereich für *cis*- als auch für *trans*-Kopplungen liegt [66]. Lediglich die  $^3J(\text{FH})$ -Kopplung des 2-Pentenyl-Derivates ( $\text{R} = \text{Me}$ ) von 31 Hz sowie die Tatsache, dass  $^4J(\text{FH}_h)$ -Kopplungen von ca. 1 Hz beobachtet wurden, deutet darauf hin, dass *Z*-konfigurierte Alkene vorliegen.

Das in Abbildung **8-9** gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Diastereomeren-Paares von 2-(2,2-Difluor-3-iod-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediethylester ist charakteristisch für diese Verbindungsklasse. Die Protonen (e), sowie die Acetal-Protonen (h) der Diastereomeren-Paare weisen jeweils eine nur geringe Verschiebungsdifferenz auf. Die diastereotopen Protonen (i) und (i') der Weinsäure-Einheit sind deutlich voneinander getrennt. Die Protonen der Methylengruppe (g) bilden aufgrund der Chiralitätszentren AB-Subsysteme.



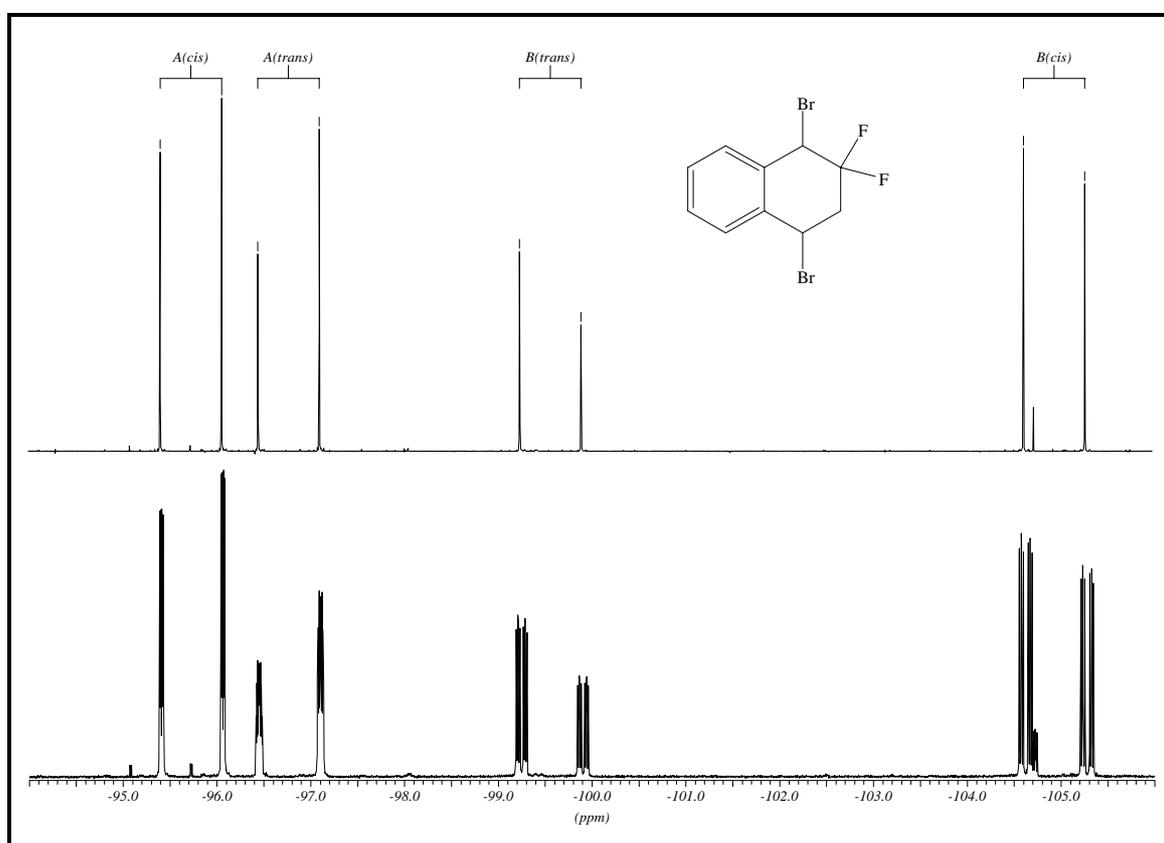
**Abb. 8-9** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz) von **70d**.



**Abb. 8-10**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.5 MHz) von **70d**. Im oberen Teil ist das  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelte Spektrum abgebildet; DS1/2: Diastereomer 1/2.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Daten der 2-(2,2-Difluor-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-Derivate sind in den Tabellen **9-45** und **9-46** aufgeführt. Die Fluor-Atome bilden aufgrund des Chiralitätszentrums  $\text{C}_e$  AB-Systeme mit gemittelten Resonanzfrequenzen von ca. -90 ppm und  $^2J(\text{FF})$ -Kopplungen von 240-270 Hz. Die Einbeziehung von Kopplungen zu den benachbarten Protonen ergibt komplexe Spinsysteme. Im Unterschied zu den Difluorcyclopropanen können in den offenkettigen Systemen Kopplungen zu allen direkt benachbarten Protonen aufgelöst werden.

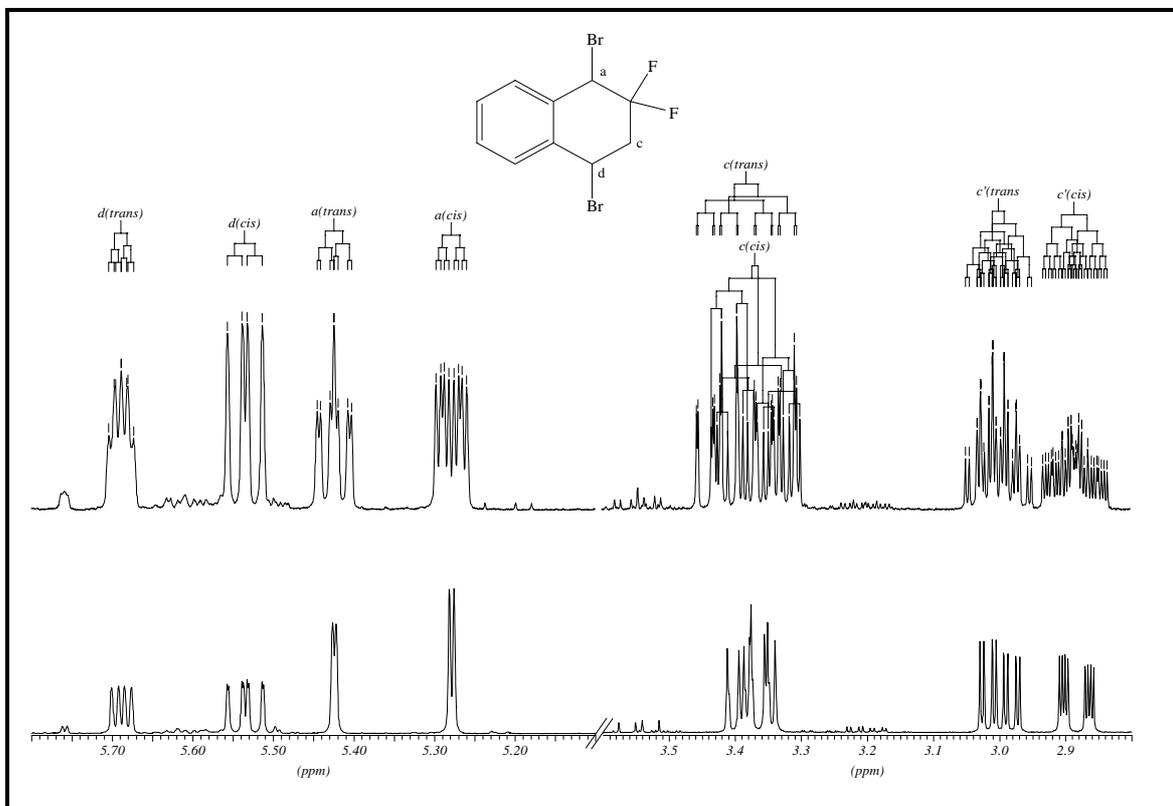
Abbildung **8-10** zeigt das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des durch Umsetzung von 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediethylester mit  $\text{Me}_3\text{SiI}$  erhaltenen Diastereomeren-Paares. Die Resonanzfrequenzen der beteiligten vier Fluor-Atome sind deutlich verschieden, so dass der Diastereomeren-Überschuss direkt durch Integration bestimmt werden kann.



**Abb. 8-11**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.5 MHz) eines 1:1-Gemisches aus *cis*- und *trans*-**71**.  
Im oberen Teil ist das  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelte Spektrum abgebildet.

Auch in den beiden Isomeren von 1,4-Dibrom-2,2-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin sind die Fluor-Atome chemisch nicht äquivalent (vgl. Abb. **8-11**). Die Zuordnung der Signalsätze zum jeweiligen Isomer erfolgte mit Hilfe der  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungsdifferenzen: Während für das *trans*-Isomer aufgrund der ähnlichen Umgebungen der Fluor-Atome (beide sind jeweils *cis*- und *trans*-ständig zu einem Bromatom) eine geringe Verschiebungsdifferenz erwartet werden kann, sollte diese im *cis*-Isomer deutlich größer sein. Der Unterschied zwischen beiden

Isomeren wird auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutlich (Abb. 8-12): Die Verschiebungsdifferenz der nicht äquivalenten Protonen  $c$  und  $c'$  der Methylengruppe ist im *cis*-Isomer deutlich größer als im *trans*-Isomer (0.38 bzw. 0.50 ppm). Die NMR-spektroskopischen Daten beider Isomere sind in Tabelle 9-51 zusammenfassend aufgeführt.



**Abb. 8-12** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (376.5 MHz) des 1:1-Gemisches aus *cis*- und *trans*-71. Im unteren Teil ist das  $^{19}\text{F}$ -breitbandenkoppelte Spektrum abgebildet.

# Kapitel 9

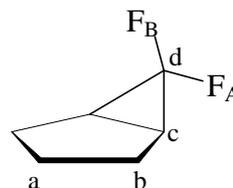
## NMR-spektroskopische Daten

### 9.1 Einfache Difluorcyclopropane

Die im folgenden aufgelisteten Daten wurden bei einer Temperatur von 298 K mit  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel bestimmt. Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS bzw.  $\text{CFCl}_3$  (ext.) referenziert.

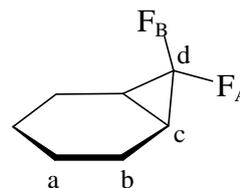
#### 6,6-Difluorbicyclo[3.1.0]hexan 1a

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -123.6 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  159.3 Hz;  $^3J(\text{FH})$  13.8 Hz;  $^4J(\text{FH})$  3.2 Hz  
 -148.4 ppm ( $\text{F}_B$ )  
 $\delta(^1\text{H})$ : 1.4-2.5 ppm  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 26.0 ppm ( $\text{C}_a$ )  
 23.4 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.1 Hz  
 17.2 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^2J(\text{CF})$  9.7/12.7 Hz  
 117.3 ppm ( $\text{C}_d$ );  $^1J(\text{CF})$  275.7/301.1 Hz



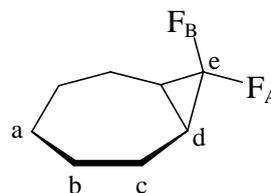
#### 7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan 1b

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -125.8 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  154.7 Hz;  $^3J(\text{FH})$  14.1 Hz;  $^4J(\text{FH})$  1.9 Hz  
 -150.5 ppm ( $\text{F}_B$ )  
 $\delta(^1\text{H})$ : 1.2-1.4 ppm; 4 H ( $\text{H}_a$ )  
 1.5-1.6 ppm; 2 H ( $\text{H}_c$ )  
 1.7-1.9 ppm; 4 H ( $\text{H}_b$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 16.7 ppm ( $\text{C}_a$ )  
 20.8 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  2.0/2.1 Hz  
 17.2 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz  
 116.2 ppm ( $\text{C}_d$ );  $^1J(\text{CF})$  285.9/286.9 Hz



#### 8,8-Difluorbicyclo[5.1.0]octan 1c

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -124.2 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  151.7 Hz;  $^3J(\text{FH})$  14.4 Hz;  $^4J(\text{FH})$  1.8 Hz  
 -145.0 ppm ( $\text{F}_B$ )  
 $\delta(^1\text{H})$ : 1.3-1.4 und 1.8-2.1 ppm; 10 H ( $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ )  
 1.6-1.7 ppm; 4 H ( $\text{H}_d$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 32.7 ppm ( $\text{C}_a$ )  
 29.5 ppm ( $\text{C}_b$ )  
 26.3 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 26.4 ppm ( $\text{C}_d$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 115.3 ppm ( $\text{C}_e$ );  $^1J(\text{CF})$  286.9/290.9 Hz

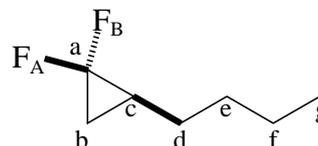


**2-Butyl-1,1-difluorocyclopropan 1d**

$\delta^{19}\text{F}$ : -128.5 ppm ( $\text{F}_\text{B}$ );  $^2J(\text{FF})$  155.2 Hz;  $^3J(\text{FH}_{\text{cis}})$  13.3 Hz;  $^4J(\text{FH})$  2.3 Hz  
 -145.2 ppm ( $\text{F}_\text{A}$ );  $^3J(\text{FH}_{\text{cis}})$  12.8 Hz;  $^4J(\text{FH})$  3.5 Hz

$\delta^1\text{H}$ : 0.5 ppm ( $\text{H}_\text{c}$ );  $^3J(\text{HH})$  7.1 Hz  
 0.8 ppm ( $\text{H}_\text{g}$ )  
 1.0 ppm ( $\text{H}_\text{b}$ );  $^2J(\text{HH})$  10.7 Hz;  $^3J(\text{HH})$  7.1 Hz  
 1.2 ppm ( $\text{H}_\text{d}$ ,  $\text{H}_\text{e}$ ,  $\text{H}_\text{f}$ )  
 1.3 ppm ( $\text{H}_\text{b}$ , cis zu  $\text{H}_\text{c}$ )

$\delta^{13}\text{C}$ : 115.0 ppm ( $\text{C}_\text{a}$ );  $^1J(\text{CF})$  283.7 Hz  
 23.0 ppm ( $\text{C}_\text{b}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.7 Hz  
 16.2 ppm ( $\text{C}_\text{c}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.8 Hz  
 26.9 ppm ( $\text{C}_\text{d}$ )  
 31.5 ppm ( $\text{C}_\text{e}$ )  
 22.6 ppm ( $\text{C}_\text{f}$ )  
 14.2 ppm ( $\text{C}_\text{g}$ )

**trans-2,3-Dimethyl-1,1-difluorocyclopropan 1e**

$\delta^{19}\text{F}$ : -141.7 ppm;  $\text{XX}'$ -Teil eines  $[\text{AB}_3\text{X}]_2$ -Spinsystems  
 $^2J(\text{FF})$  154.0 Hz;  $^3J(\text{HF}_{\text{trans}})$  -0.8 Hz;  $^3J(\text{HF}_{\text{cis}})$  16.0 Hz;  $^4J(\text{HF}_{\text{cis}})$  2.9 Hz;  
 $^4J(\text{HF}_{\text{trans}})$  1.6 Hz

$\delta^1\text{H}$ : 0.9 ppm ( $\text{CH}$ )  
 1.0 ppm ( $\text{CH}_3$ );  $^3J(\text{HH})$  6.4 Hz;  $^4J(\text{HH})$  -0.4 Hz;  $^5J(\text{HH})$  0.3 Hz

$\delta^{13}\text{C}$ : 116.2 ppm ( $\text{CF}_2$ );  $^1J(\text{CF})$  288.5 Hz  
 23.0 ppm ( $\text{CH}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.4 Hz  
 10.2 ppm ( $\text{CH}_3$ );  $^3J(\text{CF})$  2.3 Hz

**trans-2,3-Diphenyl-1,1-difluorocyclopropan 1f**

$\delta^{19}\text{F}$ : -134.1 ppm;  $\text{XX}'$ -Teil eines  $[\text{AX}]_2$ -Spinsystems  
 $^3J(\text{HF}_{\text{trans}} + \text{HF}_{\text{cis}})$  15.2 Hz

$\delta^1\text{H}$ : 2.9 ppm (aliph.)  
 7.1-7.3 ppm (aromat.)

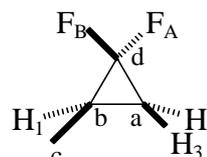
$\delta^{13}\text{C}$ : 113.5 ppm ( $\text{CF}_2$ );  $^1J(\text{CF})$  291.6 Hz  
 34.8 ppm (aliph.)  
 134.0 ppm (*ipso*)  
 128.9 ppm (*ortho*)  
 127.8 ppm (*meta*)  
 127.5 ppm (*para*)

**cis-2,3-Diphenyl-1,1-difluorocyclopropan 1g**

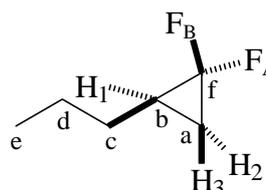
- $\delta^{19}\text{F}$ : -117.1 ppm;  $^2J(\text{FF})$  157.0 Hz;  $^3J(\text{FH}_{cis})$  14.3 Hz  
 -146.9 ppm;  $^3J(\text{FH}_{trans})$  2.2 Hz
- $\delta^1\text{H}$ : 3.3 ppm (aliph.)  
 7.1-7.3 ppm (aromat.)
- $\delta^{13}\text{C}$ : 113.9 ppm ( $\text{CF}_2$ );  $^1J(\text{CF})$  287.9/292.0 Hz  
 32.1 ppm (aliph.);  $^2J(\text{CF})$  9.2/12.2 Hz  
 133.5 ppm (*ipso*)  
 130.0 ppm (*ortho*)  
 128.0 ppm (*meta*)  
 127.0 ppm (*para*)

**1,1-Difluor-2-methylcyclopropan 1h**

- $\delta^{19}\text{F}$ : -129.7 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  155.1 Hz;  $^3J(\text{FH}_1)$  13.6 Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  13.6 Hz;  
 $^3J(\text{FH}_3) \approx 0$  Hz;  $^4J(\text{FH}_c)$  3.1 Hz  
 -146.1 ppm ( $\text{F}_B$ );  $^3J(\text{FH}_1) \approx 0$  Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  2.5 Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  12.8 Hz;  
 $^4J(\text{FH})$  3.4 Hz
- $\delta^1\text{H}$ : 0.8 ppm ( $\text{H}_1$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$  10.9 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_3)$  6.7 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_c)$  7.1 Hz  
 1.0 ppm ( $\text{H}_2$ );  $^2J(\text{H}_2\text{H}_3)$  8.0 Hz;  
 1.3 ppm ( $\text{H}_3$ )  
 1.0 ppm ( $\text{H}_c$ )
- $\delta^{13}\text{C}$ : 22.8 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 17.0 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 12.0 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^3J(\text{CF})$  4.1 Hz  
 115.3 ppm ( $\text{C}_d$ );  $^1J(\text{CF})$  284.3/288.2 Hz

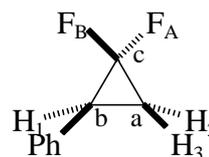
**1,1-Difluor-2-propylcyclopropan 1i**

- $\delta^{19}\text{F}$ : -128.6 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  155.4 Hz;  $^3J(\text{FH}_1)$  13.4 Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  12.8 Hz;  
 $^3J(\text{FH}_3) \approx 0$  Hz;  $^4J(\text{FH}_c)$  2.1/3.2 Hz  
 -145.1 ppm ( $\text{F}_B$ );  $^3J(\text{FH}_1) \approx 0$  Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  3.0 Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  13.3 Hz;  
 $^4J(\text{FH}_c)$  2.5/3.8 Hz
- $\delta^1\text{H}$ : 0.7 ppm ( $\text{H}_1$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$  11.1 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_3)$  6.9 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_c)$  7.0 Hz  
 1.0 ppm ( $\text{H}_2$ );  $^2J(\text{H}_2\text{H}_3)$  8.0 Hz  
 1.3 ppm ( $\text{H}_3$ )  
 1.2 ppm ( $\text{H}_c, \text{H}_d$ )  
 0.9 ppm ( $\text{H}_e$ );  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.2 Hz
- $\delta^{13}\text{C}$ : 22.4 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^2J(\text{CF})$  9.7/11.7 Hz  
 15.9 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz  
 28.8 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^3J(\text{CF})$  4.1 Hz  
 22.0 ppm ( $\text{C}_d$ );  $^4J(\text{CF})$  1.9 Hz  
 15.9 ppm ( $\text{C}_e$ )  
 114.8 ppm ( $\text{C}_f$ );  $^1J(\text{CF})$  282.8/283.8 Hz

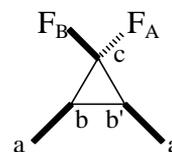


**1,1-Difluor-2-phenylcyclopropan 1j**

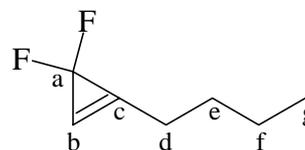
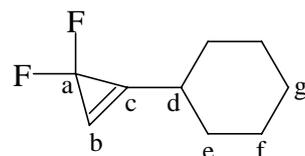
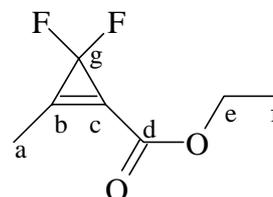
- $\delta^{19}\text{F}$ : -126.2 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  154.1 Hz;  $^3J(\text{FH}_1)$  13.7 Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  12.2 Hz;  
 $^3J(\text{FH}_3)$  4.6 Hz  
 -142.7 ppm ( $\text{F}_B$ );  $^3J(\text{FH}_1) \approx 0$  Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  4.9 Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  12.6 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 2.8 ppm ( $\text{H}_1$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$  11.6 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_3)$  8.0 Hz  
 1.8 ppm ( $\text{H}_2$ );  $^2J(\text{H}_2\text{H}_3)$  7.9 Hz  
 1.7 ppm ( $\text{H}_3$ )  
 7.3-7.5 ppm (aromat.)  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 16.8 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 27.1 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz  
 113.1 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^1J(\text{CF})$  288.9/289.3 Hz  
 133.0 ppm (*ipso*);  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 128.5 ppm (*ortho*)  
 129.7 ppm (*meta*)  
 125.7 ppm (*para*)

**cis-1,1-Difluor-2,3-dimethylcyclopropan 1k**

- $\delta^{19}\text{F}$ : -127.5 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  152.6 Hz;  $^3J(\text{FH}_b) \approx ^3J(\text{FH}_{b'})$  14.8 Hz;  
 $^4J(\text{FH}_a) \approx ^4J(\text{FH}_{a'})$  3.2 Hz  
 -156.2 ppm ( $\text{F}_B$ );  $^3J(\text{FH}_b) \approx ^3J(\text{FH}_{b'}) \approx 0$  Hz;  $^4J(\text{FH}_a) \approx ^4J(\text{FH}_{a'})$  1.2 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 1.0 ppm ( $\text{H}_a$ );  $^3J(\text{H}_a\text{H}_b) = ^3J(\text{H}_a\text{H}_{b'})$  5.9 Hz  
 1.3 ppm ( $\text{H}_2$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 5.1 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 18.7 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 115.5 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^1J(\text{CF})$  284.5/290.9 Hz

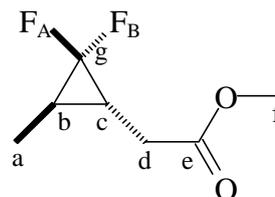
**3,3-Difluor-1,2-diphenylcyclopropen 2a**

- $\delta^{19}\text{F}$ : -112.4 ppm  
 $\delta^1\text{H}$ : 7.3-7.5 ppm  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 102.1 ppm ( $\text{CF}_2$ );  $^1J(\text{CF})$  271.1 Hz  
 123.2 ppm (olefin.);  $^2J(\text{CF})$  10.7 Hz  
 134.2 ppm (*ipso*)  
 130.8 ppm (*ortho*)  
 130.5 ppm (*meta*)  
 125.3 ppm (*para*)

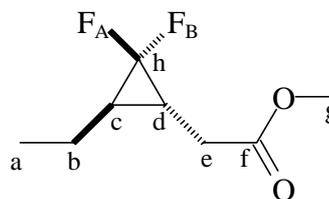
**1-Butyl-3,3-difluorocyclopropen 2b** $\delta(^{19}\text{F})$ : -105.2 ppm;  $^3J(\text{HF})$  2.4 Hz;  $^4J(\text{HF})$  1.8 Hz $\delta(^1\text{H})$ : 0.8 ppm ( $\text{H}_g$ );  $^3J(\text{HH})$  7.3 Hz1.2-1.4 ppm ( $\text{H}_e, \text{H}_f$ )2.3 ppm ( $\text{H}_d$ );  $^3J(\text{HH})$  7.2 Hz6.9 ppm ( $\text{H}_b$ );  $^4J(\text{HH})$  0.8 Hz $\delta(^{13}\text{C})$ : 103.0 ppm ( $\text{CF}_2$ );  $^1J(\text{CF})$  269.6 Hz117.0 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  12.2 Hz138.7 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^2J(\text{CF})$  10.7 Hz28.8 ppm ( $\text{C}_d$ );  $^3J(\text{CF})$  1.3 Hz23.5 ppm ( $\text{C}_e$ )22.3 ppm ( $\text{C}_f$ )13.6 ppm ( $\text{C}_g$ )**1-Cyclohexyl-3,3-difluorocyclopropen 2c** $\delta(^{19}\text{F})$ : -104.0 ppm;  $^3J(\text{HF})$  1.8 Hz;  $^4J(\text{HF})$  2.6 Hz $\delta(^1\text{H})$ : 1.1-1.7 ppm ( $\text{H}_d\text{-H}_g$ )6.6 ppm ( $\text{H}_b$ );  $^4J(\text{HH})$  0.9 Hz $\delta(^{13}\text{C})$ : 103.2 ppm ( $\text{CF}_2$ );  $^1J(\text{CF})$  270.0 Hz115.6 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  11.6 Hz141.7 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^2J(\text{CF})$  10.7 Hz33.7 ppm ( $\text{C}_d$ )25.2 ppm ( $\text{C}_e$ )30.1 ppm ( $\text{C}_f$ )25.9 ppm ( $\text{C}_g$ )**3,3-Difluor-2-methyl-1-cyclopropencarbonsäureethylester 2d** $\delta(^{19}\text{F})$ : -107.2 ppm;  $^4J(\text{HF})$  1.8 Hz $\delta(^1\text{H})$ : 2.2 ppm ( $\text{H}_a$ )4.3 ppm ( $\text{H}_e$ );  $^3J(\text{HH})$  7.1 Hz1.3 ppm ( $\text{H}_f$ ) $\delta(^{13}\text{C})$ : 8.8 ppm ( $\text{C}_a$ )139.5 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2 Hz121.2 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^2J(\text{CF})$  13.2 Hz156.9 ppm ( $\text{C}_d$ )62.3 ppm ( $\text{C}_e$ )13.8 ppm ( $\text{C}_f$ )99.8 ppm ( $\text{C}_g$ );  $^1J(\text{CF})$  275.2 Hz

***trans*-(2,2-Difluor-3-methylcyclopropyl)essigsäuremethylester 3c**

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -140.0 ppm ( $\text{F}_\text{B}$ );  $^2J(\text{FF})$  157.2 Hz;  $^3J(\text{FH}_\text{c})$  14.8 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{a})$  3.0 Hz;  
 $^4J(\text{FH}_\text{d})$  1.2 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{d}^\cdot)$  1.5 Hz  
 -142.5 ppm ( $\text{F}_\text{A}$ );  $^3J(\text{FH}_\text{b})$  14.2 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{b})$  1.1 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{d})$  2.7 Hz;  
 $^4J(\text{FH}_\text{d}^\cdot)$  1.5 Hz
- $\delta(^1\text{H})$ : 1.0 ppm ( $\text{H}_\text{a}$ );  $^3J(\text{H}_\text{a}\text{H}_\text{b})$  6.9 Hz  
 1.2 ppm ( $\text{H}_\text{b}$ );  $^3J(\text{H}_\text{b}\text{H}_\text{c})$  7.8 Hz  
 1.3 ppm ( $\text{H}_\text{c}$ );  $^3J(\text{H}_\text{c}\text{H}_\text{d})$  7.8 Hz;  $^3J(\text{H}_\text{c}\text{H}_\text{d}^\cdot)$  7.0 Hz  
 2.4 ppm ( $\text{H}_\text{d}$ );  $^2J(\text{H}_\text{d}\text{H}_\text{d}^\cdot)$  17.1 Hz  
 2.5 ppm ( $\text{H}_\text{d}^\cdot$ )
- $\delta(^{13}\text{C})$  10.7 ppm ( $\text{C}_\text{a}$ );  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 22.9 ppm ( $\text{C}_\text{b}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 24.3 ppm ( $\text{C}_\text{c}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 31.3 ppm ( $\text{C}_\text{d}$ );  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 171.8 ppm ( $\text{C}_\text{e}$ );  $^4J(\text{CF})$  2.0 Hz  
 51.6 ppm ( $\text{C}_\text{f}$ )  
 115.1 ppm ( $\text{C}_\text{g}$ );  $^1J(\text{CF})$  287.4/289.4 Hz

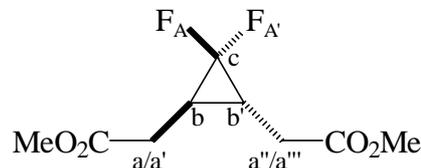
***trans*-(3-Ethyl-2,2-difluorocyclopropyl)essigsäuremethylester 3d**

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -138.5 ppm ( $\text{F}_\text{B}$ );  $^2J(\text{FF})$  157.7 Hz;  $^3J(\text{FH}_\text{d})$  15.3 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{b})$  1.2 Hz;  
 $^4J(\text{FH}_\text{b}^\cdot)$  2.9 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{e})$  1.2 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{e}^\cdot)$  1.5 Hz  
 -142.2 ppm ( $\text{F}_\text{A}$ );  $^3J(\text{FH}_\text{c})$  14.4 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{b})$  1.2 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{b}^\cdot)$  1.3 Hz;  
 $^4J(\text{FH}_\text{e})$  2.5 Hz;  $^4J(\text{FH}_\text{e}^\cdot)$  1.5 Hz
- $\delta(^1\text{H})$ : 1.0 ppm ( $\text{H}_\text{a}$ );  $^3J(\text{H}_\text{a}\text{H}_\text{b}) \approx ^3J(\text{H}_\text{a}\text{H}_\text{b}^\cdot)$  7.4 Hz  
 1.4 ppm ( $\text{H}_\text{b}^\cdot$ );  $^2J(\text{H}_\text{b}\text{H}_\text{b}^\cdot)$  14.3 Hz;  $^3J(\text{H}_\text{b}^\cdot\text{H}_\text{c})$  7.4 Hz  
 1.5 ppm ( $\text{H}_\text{b}$ );  $^3J(\text{H}_\text{b}\text{H}_\text{c})$  7.3 Hz  
 1.2 ppm ( $\text{H}_\text{c}$ );  $^3J(\text{H}_\text{c}\text{H}_\text{d})$  7.3 Hz  
 1.4 ppm ( $\text{H}_\text{d}$ );  $^3J(\text{H}_\text{d}\text{H}_\text{e})$  8.0 Hz;  $^3J(\text{H}_\text{d}\text{H}_\text{e}^\cdot)$  6.9 Hz  
 2.4 ppm ( $\text{H}_\text{e}$ );  $^2J(\text{H}_\text{e}\text{H}_\text{e}^\cdot)$  17.0 Hz  
 2.5 ppm ( $\text{H}_\text{e}^\cdot$ )
- $\delta(^{13}\text{C})$  12.9 ppm ( $\text{C}_\text{a}$ );  $^4J(\text{CF})$  2.0 Hz  
 19.8 ppm ( $\text{C}_\text{b}$ );  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 23.5 ppm ( $\text{C}_\text{c}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 30.0 ppm ( $\text{C}_\text{d}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 31.5 ppm ( $\text{C}_\text{e}$ );  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 171.9 ppm ( $\text{C}_\text{f}$ );  $^4J(\text{CF})$  2.0 Hz  
 51.7 ppm ( $\text{C}_\text{g}$ )  
 115.2 ppm ( $\text{C}_\text{h}$ );  $^1J(\text{CF})$  286.9/288.9 Hz

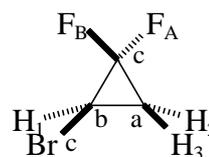


**trans-(2,2-Difluor-3-methoxycarbonylmethylcyclopropyl)essigsäuremethylester 3e**

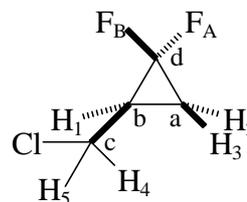
- $\delta^{19}\text{F}$ : -140.4 ppm ( $F_A/F_{A'}$ );  $^3J(F_A H_b + F_A H_{b'} + F_B H_b + F_A H_{b'})/2$  14.4 Hz;  
 $^4J(F_A H_a + F_A H_{a'} + F_A H_{a''} + F_A H_{a'''} + F_A H_a + F_A H_{a'} + F_A H_{a''} + F_A H_{a'''})/2$   
 1.7 Hz
- $\delta^1\text{H}$ : 2.4-2.6 ppm ( $H_a/H_{a'}/H_{a''}/H_{a'''}$ )  
 1.5-1.6 ppm ( $H_b/H_{b'}$ )  
 3.7 ppm (OMe)
- $\delta^{13}\text{C}$  33.2 ppm ( $C_a$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz  
 31.2 ppm ( $C_b$ );  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 113.6 ppm ( $C_c$ );  $^1J(\text{CF})$  287.9/288.9 Hz  
 171.3 ppm (COO);  $^4J(\text{CF})$  2.0 Hz  
 51.8 ppm (OMe)

**2-Brom-1,1-difluorcyclopropan 4a**

- $\delta^{19}\text{F}$ : -130.9 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  156.9 Hz;  $^3J(\text{FH}_1)$  11.4 Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  13.0 Hz;  
 $^3J(\text{FH}_3)$  4.2 Hz  
 -138.3 ppm ( $F_B$ );  $^3J(\text{FH}_1) \approx 0$  Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  5.3 Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  11.6 Hz
- $\delta^1\text{H}$ : 3.3 ppm ( $H_1$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$  6.5 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_3)$  10.3 Hz  
 1.6 ppm ( $H_2$ );  $^2J(\text{H}_2\text{H}_3)$  9.7 Hz  
 2.0 ppm ( $H_3$ )
- $\delta^{13}\text{C}$  109.2 ppm ( $C_c$ );  $^1J(\text{CF})$  284.8/289.3 Hz  
 21.2 ppm ( $C_b$ );  $^2J(\text{CF})$  11.4 Hz  
 17.6 ppm ( $C_a$ );  $^2J(\text{CF})$  12.4/14.3 Hz

**2-Chlormethyl-1,1-difluorcyclopropan 4b**

- $\delta^{19}\text{F}$ : -128.5 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  160.5 Hz;  $^3J(\text{FH}_1)$  12.3 Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  12.1 Hz;  
 $^3J(\text{FH}_3)$  3.8 Hz;  $^4J(\text{FH}_4)$  1.3 Hz;  $^4J(\text{FH}_5)$  0.7 Hz  
 -144.6 ppm ( $F_B$ );  $^3J(\text{FH}_1) \approx 0$  Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  5.3 Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  13.2 Hz;  
 $^4J(\text{FH}_4)$  2.4 Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  1.8 Hz
- $\delta^1\text{H}$ : 2.0 ppm ( $H_1$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$  11.4 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_3)$  7.6 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_4)$  8.0 Hz;  
 $^3J(\text{H}_1\text{H}_5)$  7.9 Hz  
 1.6 ppm ( $H_2$ );  $^2J(\text{H}_2\text{H}_3)$  8.0 Hz;  $^4J(\text{H}_2\text{H}_4) \approx ^4J(\text{H}_2\text{H}_5) \approx 0$  Hz  
 1.2 ppm ( $H_3$ );  $^4J(\text{H}_3\text{H}_4) \approx ^4J(\text{H}_3\text{H}_5) \approx 0$  Hz  
 3.55 ppm ( $H_4$ );  $^2J(\text{H}_4\text{H}_5)$  11.7 Hz  
 3.64 ppm ( $H_5$ )
- $\delta^{13}\text{C}$  113.3 ppm ( $C_d$ );  $^1J(\text{CF})$  283.8/285.9 Hz  
 41.0 ppm ( $C_c$ );  $^3J(\text{CF})$  5.1 Hz  
 24.4 ppm ( $C_b$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/12.2 Hz  
 16.8 ppm ( $C_a$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz



**2,2-Bis(chlormethyl)-1,1-difluorcyclopropan 4c**

$\delta(^{19}\text{F})$ : -137.5 ppm;  $^3J(\text{F}_\text{A}\text{H}_\text{c} + \text{F}_\text{A}\text{H}_\text{c} + \text{F}_\text{B}\text{H}_\text{c} + \text{F}_\text{B}\text{H}_\text{c})/2$  8.6 Hz;  $^4J(\text{FH})$  1.7 Hz

$\delta(^1\text{H})$ : 3.8 ppm ( $\text{H}_\text{a}$ )

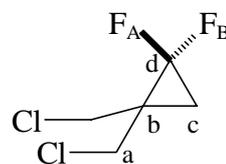
1.5 ppm ( $\text{H}_\text{c}$ )

$\delta(^{13}\text{C})$  42.3 ppm ( $\text{C}_\text{a}$ );  $^3J(\text{CF})$  2.5 Hz

33.5 ppm ( $\text{C}_\text{b}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2 Hz

22.5 ppm ( $\text{C}_\text{c}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2 Hz

114.5 ppm ( $\text{C}_\text{d}$ );  $^1J(\text{CF})$  289.9 Hz

**2-(2-Bromomethyl)-1,1-difluorcyclopropan 4d**

$\delta(^{19}\text{F})$ : -129.3 ppm ( $\text{F}_\text{A}$ );  $^2J(\text{FF})$  157.5 Hz;  $^3J(\text{FH}_1)$  13.2 Hz;  $^3J(\text{FH}_2)$  12.0 Hz;

$^3J(\text{FH}_3)$  0.9 Hz;  $^4J(\text{FH}_4)$  3.5 Hz;  $^4J(\text{FH}_5)$  2.8 Hz

-144.3 ppm ( $\text{F}_\text{B}$ );  $^3J(\text{FH}_1) \approx ^3J(\text{FH}_2) \approx 1.5$  Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  12.5 Hz;

$^4J(\text{FH}_4)$  2.2 Hz;  $^3J(\text{FH}_3)$  2.0 Hz

$\delta(^1\text{H})$ : 1.7 ppm ( $\text{H}_1$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$  11.2 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_3)$  7.3 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_4)$  7.2 Hz;

$^3J(\text{H}_1\text{H}_5)$  7.1 Hz

1.5 ppm ( $\text{H}_2$ );  $^2J(\text{H}_2\text{H}_3)$  7.7 Hz;  $^4J(\text{H}_2\text{H}_4) \approx ^4J(\text{H}_2\text{H}_5) \approx 0$  Hz

1.0 ppm ( $\text{H}_3$ );  $^4J(\text{H}_3\text{H}_4) \approx ^4J(\text{H}_3\text{H}_5) \approx 0$  Hz

2.0 ppm ( $\text{H}_4$ );  $^2J(\text{H}_4\text{H}_5)$  14.5 Hz;  $^3J(\text{H}_4\text{H}_d)$  7.0 Hz

2.1 ppm ( $\text{H}_5$ );  $^3J(\text{H}_5\text{H}_d)$  7.0 Hz

3.4 ppm ( $\text{H}_d$ )

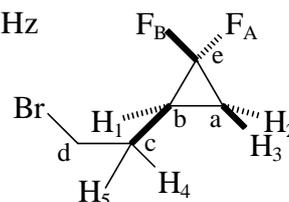
$\delta(^{13}\text{C})$  113.6 ppm ( $\text{C}_\text{e}$ );  $^1J(\text{CF})$  281.8/284.8 Hz

31.4 ppm ( $\text{C}_\text{d}$ );  $^4J(\text{CF})$  2.0 Hz

30.2 ppm ( $\text{C}_\text{c}$ );  $^3J(\text{CF})$  4.1 Hz

21.3 ppm ( $\text{C}_\text{b}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz

15.9 ppm ( $\text{C}_\text{a}$ );  $^2J(\text{CF})$  10.2/11.2 Hz

**(1rH, 3c, 4c, 6cH)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäuredimethylester**

$\delta(^{19}\text{F})$ : -127.6 ppm ( $\text{F}_\text{A}$ );  $^2J(\text{FF})$  156.9 Hz;  $^3J(\text{FH})$  13.8 Hz

-151.0 ppm ( $\text{F}_\text{B}$ )

$\delta(^1\text{H})$ : 1.6-2.8 ppm; 8 H ( $\text{H}_\text{b}$ ,  $\text{H}_\text{c}$ ,  $\text{H}_\text{d}$ )

3.7 ppm ( $\text{H}_\text{f}$ )

$\delta(^{13}\text{C})$ : 114.6 ppm ( $\text{C}_\text{a}$ );  $^1J(\text{CF})$  283.3/288.9 Hz

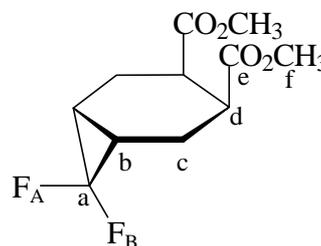
16.6 ppm ( $\text{C}_\text{b}$ );  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz

17.2 ppm ( $\text{C}_\text{c}$ )

38.5 ppm ( $\text{C}_\text{d}$ )

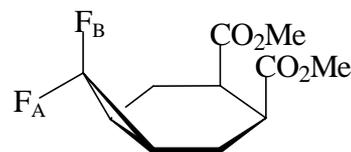
173.1 ppm ( $\text{C}_\text{e}$ )

51.7 ppm ( $\text{C}_\text{f}$ )



**(1*rH*, 3*t*, 4*t*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäuredimethylester**

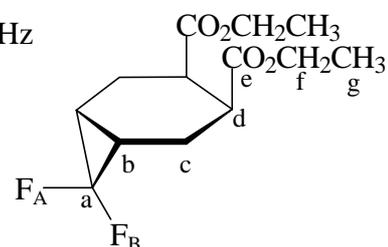
$\delta^{19}\text{F}$ : -128.2 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  158.8 Hz;  $^3J(\text{FH})$  14.2 Hz  
-148.3 ppm ( $F_B$ )

**(1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäurediethylester 7a**

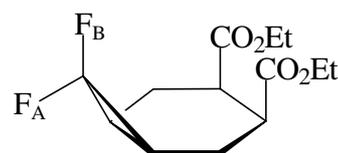
$\delta^{19}\text{F}$ : -127.3 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  156.8 Hz;  $^3J(\text{FH})$  13.6 Hz  
-150.9 ppm ( $F_B$ )

$\delta^1\text{H}$ : 1.2 ppm ( $H_g$ )  
1.6-2.8 ppm; 8 H ( $H_b, H_c, H_d$ )  
4.1 ppm ( $H_f$ );  $^2J(H_fH_f')$  10.9 Hz;  $^2J(H_fH_g)$  7.1 Hz  
4.1 ppm ( $H_f'$ );  $^2J(H_f'H_g)$  7.1 Hz

$\delta^{13}\text{C}$ : 114.6 ppm ( $C_a$ );  $^1J(\text{CF})$  283.3/288.4 Hz  
16.6 ppm ( $C_b$ );  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz  
17.1 ppm ( $C_c$ )  
38.6 ppm ( $C_d$ )  
172.5 ppm ( $C_e$ )  
60.6 ppm ( $C_f$ )  
13.9 ppm ( $C_g$ )

**(1*rH*, 3*t*, 4*t*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäurediethylester 7b**

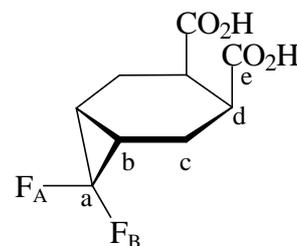
$\delta^{19}\text{F}$ : -128.2 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  158.8 Hz;  $^3J(\text{FH})$  14.3 Hz  
-148.3 ppm ( $F_B$ )

**(1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure 7f**

$\delta^{19}\text{F}$ : -127.7 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  158.4 Hz;  $^3J(\text{FH})$  13.5 Hz  
-150.2 ppm ( $F_B$ )

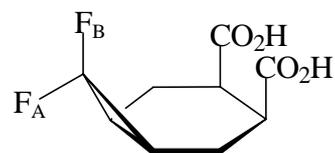
$\delta^1\text{H}$ : 1.7 ppm; 2 H ( $H_b$ )  
1.9; 2.4 ppm; 4 H ( $H_c$ )  
2.7 ppm; 2 H ( $H_d$ )

$\delta^{13}\text{C}$ : 116.4 ppm ( $C_a$ );  $^1J(\text{CF})$  282.8/286.9 Hz  
17.6 ppm ( $C_b$ );  $^2J(\text{CF})$  10.7/11.2 Hz  
18.1 ppm ( $C_c$ );  $^3J(\text{CF})$  2.0 Hz  
39.0 ppm ( $C_d$ );  $J(\text{CF})$  1.5/2.5 Hz  
174.2 ppm ( $C_e$ )



**(1*rH*, 3*t*, 4*t*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure**

$\delta^{19}\text{F}$ : -127.7 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  157.2 Hz;  $^3J(\text{FH})$  14.2 Hz  
-150.2 ppm ( $F_B$ )

**(1*rH*, 3*tH*, 4*t*, 6*cH*)-8,8-Difluor-1,4,4-trimethyltricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan 7c**

$\delta^{19}\text{F}$ : -135.6 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  155.1 Hz;  $^3J(\text{FH})$  14.4 Hz  
-147.4 ppm ( $F_B$ )

$\delta^1\text{H}$ : 0.5-2.2 ppm; 7 H ( $H_a, H_b, H_c, H_d, H_e$ )  
0.8; 1.1; 1.2 ppm; 9 H ( $H_g, H_i, H_k$ )

$\delta^{13}\text{C}$ : 22.8 ppm ( $C_a$ );  $^2J(\text{CF})$  8.9/9.2 Hz

11.0 ppm ( $C_b$ )

15.1 ppm ( $C_c$ )

15.6 ppm ( $C_d$ )

18.2 ppm ( $C_e$ )

20.0 ppm ( $C_f$ );  $^2J(\text{CF})$  9.2 Hz

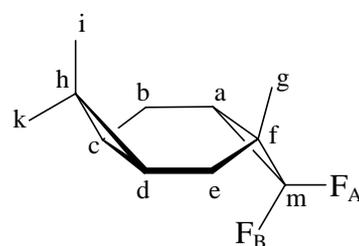
19.8 ppm ( $C_g$ );  $^3J(\text{CF})$  6.6 Hz

17.1 ppm ( $C_h$ )

14.5 ppm ( $C_i$ )

28.0 ppm ( $C_k$ )

115.3 ppm ( $C_m$ );  $^1J(\text{CF})$  290.9/292.0 Hz

**(1*rH*, 4*t*, 5*tH*, 6*cH*)-8,8-Difluor-3,3,7-trimethyltricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan 7d**

$\delta^{19}\text{F}$ : -137.4 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  146.7 Hz;  $^3J(\text{FH})$  14.7 Hz;  $^4J(\text{FH}_g)$  2.6 Hz  
-146.4 ppm ( $F_B$ )

$\delta^1\text{H}$ : 0.5-2.2 ppm; 7 H ( $H_a, H_b, H_c, H_d, H_e$ )  
0.9; 1.1 ppm; 6 H ( $H_i, H_k$ )

1.05 ppm; 3 H ( $H_g$ )

$\delta^{13}\text{C}$ : 23.5 ppm ( $C_a$ )

14.8 ppm ( $C_b$ )

27.5 ppm ( $C_c$ )

22.3 ppm ( $C_d$ );  $^3J(\text{CF})$  4.1 Hz

22.6 ppm ( $C_e$ );  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz

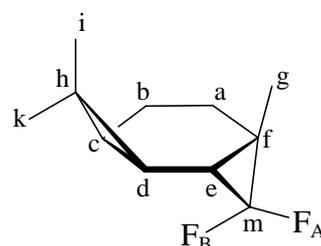
25.6 ppm ( $C_f$ );  $^2J(\text{CF})$  9.2 Hz

20.9 ppm ( $C_g$ )

18.4 ppm ( $C_h$ )

15.7/27.5 ppm ( $C_i/C_k$ )

116.4 ppm ( $C_m$ );  $^1J(\text{CF})$  297.0/301.1 Hz

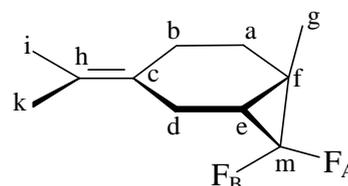


**7,7-Difluor-1-methyl-4-(2-methylethyliden)bicyclo[4.1.0]octan 7e**

$\delta^{19}\text{F}$ : -128.4 ppm ( $F_A$ );  $^2J(\text{FF})$  145.0 Hz;  $^3J(\text{FH})$  12.8 Hz;  $^4J(\text{FH}_g)$  2.6 Hz  
-140.1 ppm ( $F_B$ )

$\delta^1\text{H}$ : 0.5-2.2 ppm; ( $H_a, H_b, H_d, H_e$ )  
1.1 ppm ( $H_g$ )

1.2; 1.3 ppm ( $H_i, H_k$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 22.3 ppm ( $C_a$ );  $^4J(\text{CF})$  4.1 Hz  
23.7 ppm ( $C_b$ )  
145.0 ppm ( $C_c$ );  $J(\text{CF})$  2.0 Hz  
24.1 ppm ( $C_d$ );  $^4J(\text{CF})$  6.1 Hz

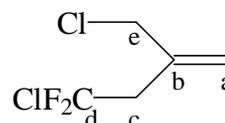


21.2 ppm ( $C_g$ )  
145.5 ppm ( $C_h$ )  
17.6/18.5 ppm ( $C_i/C_k$ )  
117.4 ppm ( $C_m$ );  $^1J(\text{CF})$  289.4 Hz

**9.2 Fluorierte Alkene****4-Chlor-2-(chlormethyl)-4,4-difluor-1-buten**

$\delta^{19}\text{F}$ : -50.7 ppm;  $^3J(\text{FH}_c)$  13.4 Hz;  $^5J(\text{FH}_e)$  0.5 Hz

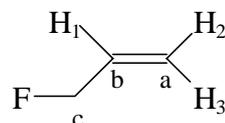
$\delta^1\text{H}$ : 3.8 ppm ( $H_a$ );  $^3J(\text{H}_a\text{H}_c)$  0.8 Hz;  $^4J(\text{H}_a\text{H}_c + \text{H}_a\text{H}_e)$  1.0 Hz  
1.5 ppm ( $H_a'$ );  $^4J(\text{H}_a'\text{H}_c + \text{H}_a'\text{H}_e)$  1.0 Hz  
3.2 ppm ( $H_c$ )  
4.1 ppm ( $H_e$ )

**Allylfluorid**

$\delta^{19}\text{F}$ : -216.5 ppm;  $^2J(\text{FH}_c)$  46.8 Hz;  $^3J(\text{FH}_1)$  14.6 Hz;  $^4J(\text{FH}_2)$  0.9 Hz;  $^4J(\text{FH}_3)$  4.3 Hz

$\delta^1\text{H}$ : 4.9 ppm ( $H_c$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_c)$  5.3 Hz;  $^4J(\text{H}_2\text{H}_c)$  1.2 Hz;  $^4J(\text{H}_3\text{H}_c)$  1.6 Hz;

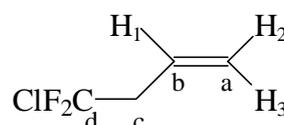
Die restlichen Protonenresonanzen wurden nicht beobachtet.

**4-Chlor-4,4-difluor-1-buten**

$\delta^{19}\text{F}$ : -51.8 ppm;  $^3J(\text{FH}_c)$  12.6 Hz

$\delta^1\text{H}$ : 5.8 ppm ( $H_1$ );  $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$  10.0 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_3)$  17.1 Hz;  $^3J(\text{H}_1\text{H}_c)$  6.8 Hz;  
5.2 ppm ( $H_2$ );  $^2J(\text{H}_2\text{H}_3)$  0.8 Hz;  $^4J(\text{H}_2\text{H}_c)$  1.2 Hz  
5.3 ppm ( $H_3$ );  $^4J(\text{H}_3\text{H}_c)$  1.3 Hz  
3.0 ppm ( $H_c$ )

$\delta^{13}\text{C}$  112.0 ppm ( $C_a$ )  
127.4 ppm ( $C_b$ );  $^3J(\text{CF})$  4.1 Hz  
46.1 ppm ( $C_c$ );  $^2J(\text{CF})$  24.9 Hz  
 $C_d$  wurde nicht beobachtet



## 9.3 Ungesättigte Acetale

Tabelle 9-1  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Diethylacetale [15]<sup>a</sup>

Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	-	-	132.8	-	137.2	-
b	-	-	128.1	7.2-7.3 m	128.3	7.2-7.5 m
c	-	-	126.6	-	129.2	-
d	17.2	17.5 d	136.2	-	135.5	-
e	128.7	5.8 d,q	127.9	6.7 d,d	126.8	6.6 q
f	129.1	5.5 d,d	126.7	6.3 d,d	130.2	-
g	-	-	-	-	13.2	1.9 d
h	101.5	4.8 d	101.4	5.1 d,d	105.9	5.6 s
m	60.6	-	60.9	-	61.9	-
$m_A; m'_A$	-	3.6 d,q	-	3.7 d,q	-	5.0 m
$m'$	60.6	-	60.9	-	61.9	-
$m_B; m'_B$	-	3.5 d,q	-	3.6 d,q	-	5.0 m
o	14.9	1.2 t	15.2	1.3 t	15.4	1.2 m
o'	14.9	1.2 t	15.2	1.3 t	15.4	1.2 m

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
d Dublett; t Triplet; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.7;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.5;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  5.6;  $^2J(\text{H}_{m_A}\text{H}_{m_B}) \approx ^2J(\text{H}_{m'_A}\text{H}_{m'_B})$  5.3;

$^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m\text{H}_{o'})$  7.1 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  16.3;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_h)$  0.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  5.1;  $^2J(\text{H}_{m_A}\text{H}_{m_B}) \approx ^2J(\text{H}_{m'_A}\text{H}_{m'_B})$  9.6;

$^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m\text{H}_{o'})$  7.1 Hz.

<sup>d</sup>  $^2J(\text{H}_{m_A}\text{H}_{m_B}) \approx ^2J(\text{H}_{m'_A}\text{H}_{m'_B})$  5.5;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m\text{H}_{o'})$  7.1 Hz.

**Tabelle 9-2**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 1-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredimethylester [15]<sup>a</sup>

Zuor.	<b>10a</b>		<b>10b</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$
a	-	-	136.8	
b	-	-	128.5	7.2-7.5 m
c	-	-	127.0	
d	17.7	1.6 d	135.3	-
e	126.8	5.8 d,d,q	123.5	6.9 d
f	134.9	5.4 d,d	128.6	6.2 d,d
g	-	-	-	-
h	107.4	5.4 d,d	107.1	5.8 d
i	77.3	4.6 d	77.2	4.9 d
i'	76.8	4.5 d	76.9	4.8 d
k	170.1	-	169.8	-
k'	169.8	-	169.4	-
m	52.9	3.61 s	52.7	3.84 s
m'	52.8	3.62 s	52.6	3.82 s

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.2;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  12.9;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_h)$  2.2;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  8.1;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.6 Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.7;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.6;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.8 Hz.

**Tabelle 9-3**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 1-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbon säure-diethylester [15]<sup>a</sup>

	<b>11a</b>		<b>11b</b>		<b>11c</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	-	-	135.5	-	132.2	-
b	-	-	128.6	7.1-7.4 m	128.8	7.1-7.2 m
c	-	-	127.2	-	127.9	-
d	17.7	1.6 d	136.6	-	136.1	-
e	127.0	5.8 d,q	124.1	6.7 d	127.0	6.7 q
f	134.6	5.4 d,d	128.7	6.2 d,d	131.9	-
g	-	-	-	-	11.3	1.9 d
h	107.4	5.4 d	102.2	5.8 d	110.3	5.6 s
i	77.5	4.6 d	77.5	4.8 d	77.2	4.9 d
i'	77.1	4.5 d	77.2	4.7 d	76.9	4.7 d
k	169.8	-	169.6	-	169.5	-
k'	169.4	-	169.3	-	168.7	-
m	62.02	4.08 q	61.91	4.16 q	61.7	4.2 m
m'	61.97	4.06 q	61.89	4.14 q	61.7	4.2 m
o	14.27	1.1 t	14.14	1.9 t	13.9	1.3 m
o'	14.25	1.1 t	14.13	1.8 t	13.8	1.3 m

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

d Dublett; t Triplett; q Quartett; m Multiplett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.3;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  14.4;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.1;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.6;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_{m'}\text{H}_{o'})$  7.1 Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  16.1;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.7;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.6;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_{m'}\text{H}_{o'})$  7.1 Hz.<sup>d</sup>  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.4;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  5.2 Hz.

**Tabelle 9-4**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 1-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester [15]<sup>a</sup>

Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	-	-	-	-	127.3	-	132.9	-
b	-	-	-	-	129.2	7.2-7.4 m	128.4	7.1-7.3 m
c	-	-	-	-	127.7	-	129.3	-
d	17.4	1.7 d,d	13.3	1.8 d,d	136.1	-	136.6	-
e	126.7	6.0 d,q	125.6	5.8 d,d,q	124.6	6.8 d	127.5	6.6 q
f	134.3	5.6 d,d,q	133.0	5.5 d,d,q	129.3	6.3 d,d	132.2	-
g	-	-	-	-	-	-	11.7	1.9 d
h	107.1	5.5 d	101.7	5.5 d	107.9	5.8 d	110.7	5.6 s
i	77.3	4.7 d	77.2	4.7 d	78.2	4.8 d	77.8	4.6 d
i'	77.1	4.6 d	77.1	4.6 d	78.1	4.7 d	77.6	4.6 d
k	169.1	-	170.9	-	169.8	-	169.5	-
k'	168.6	-	168.4	-	169.4	-	168.7	-
m	69.6	5.1 m	70.1	5.1 m	70.5	5.1 m	69.9	5.0 m
m'	69.6	5.1 m	70.1	5.1 m	70.5	5.1 m	69.8	5.0 m
o	21.5	1.3 m	21.5	1.2 m	22.40	1.3 m	21.8	1.2 m
o'	21.5	1.3 m	21.5	1.2 m	22.35	1.3 m	21.8	1.2 m

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
s Singulett; d Dublett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.6;  $^4J(\text{H}_d\text{H}_f)$  1.5;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  14.1;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.1;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_i')$  3.8;

$^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m'\text{H}_o')$  6.1 Hz.

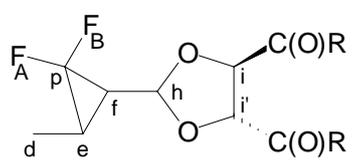
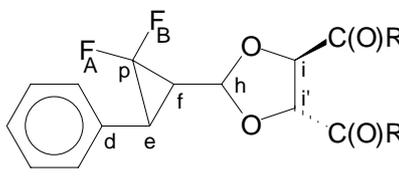
<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.1;  $^4J(\text{H}_d\text{H}_f)$  1.5;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  10.9;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_h)$  1.0;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.5;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_i')$  4.1 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  16.1;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.7;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_i')$  3.6;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m'\text{H}_o')$  7.1 Hz.

<sup>e</sup>  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.4;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_i')$  4.5 Hz.

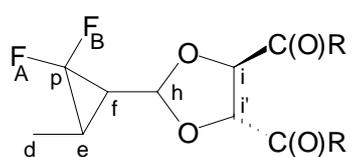
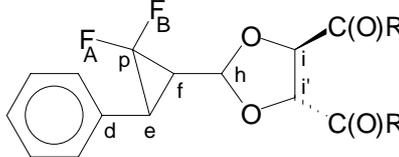
## 9.4 (2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane

**Tabelle 9-5**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der von Zimtaldehyd und Crotonaldehyd abgeleiteten (2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane (Hauptprodukte) [15]<sup>a</sup>

R							
	OMe <b>14a</b>	OEt <b>15a</b>	O <i>i</i> -Pr <b>16a</b>	OMe <b>14b</b>	OEt <b>15b</b>	O <i>i</i> -Pr <b>16b</b>	NMe <sub>2</sub> <b>17b</b>
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-141.2	-141.3	-141.1	-137.4	-137.6	-137.5	-137.3
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-137.7	-137.5	-137.4	-134.1	-134.1	-134.1	-134.2
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	164.6	165.2	164.0	162.8	162.2	162.5	161.5
$^1J(\text{C}_p\text{F}_A)$	286.2	286.0	286.9	287.9	287.7	287.9	286.5
$^1J(\text{C}_p\text{F}_B)$	287.1	287.3	287.9	288.9	289.5	288.9	288.4
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	10.0/10.9	10.0/10.9	10.2/11.2	9.9/10.5	9.3/10.1	9.2/10.2	10.1/11.0
$^2J(\text{C}_f\text{F})$	11.0	10.9	10.2/11.2	10.9/11.6	11.0/11.4	10.2/11.2	10.9/12.0
$^3J(\text{C}_h\text{F})$	$\approx 0/6.1$	$\approx 0/5.7$	$\approx 0/6.1$	$\approx 0/5.1$	$\approx 0/5.2$	$\approx 0/5.1$	$\approx 0/5.9$
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{cis}$	15.3	15.3	15.6	15.2	15.1	15.3	15.0
$^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{cis}$	12.8	13.6	13.0	13.7	13.4	14.7	13.7
$^4J(\text{H}_d\text{F}_A)$	$\approx 0$	$\approx 0$	2.6	-	-	-	-
$^4J(\text{H}_h\text{F}_B)$	3.4	3.4	$\approx 0$	$\approx 0$	1.0	$\approx 0$	$\approx 0$

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.: CFCl<sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

**Tabelle 9-6**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der von Zimtaldehyd und Crotonaldehyd abgeleiteten (2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolane (Nebenprodukte)<sup>a</sup>

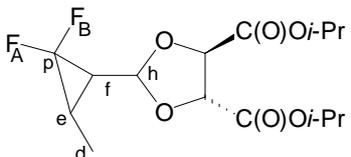
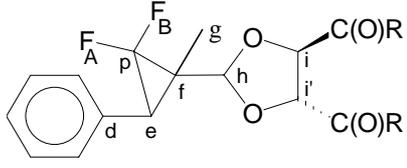
R							
	OMe <b>14a</b>	OEt <b>15a</b>	Oi-Pr <b>16a</b>	OMe <b>14b</b>	OEt <b>15b</b>	Oi-Pr <b>16b</b>	NMe <sub>2</sub> <b>17b</b>
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	<i>b</i>	-141.0	-140.8	-136.9	-137.0	-136.8	-137.1
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	<i>b</i>	-137.6	-137.6	-134.3	-134.4	-134.4	-134.5
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	<i>b</i>	172.8	161.7	162.3	155.6	162.2	161.3
$^1J(\text{C}_p\text{F}_A)$	286.4	286.4	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	287.9	<i>c</i>
$^1J(\text{C}_p\text{F}_B)$	287.7	287.5	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	289.9	<i>c</i>
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	10.0/10.9	10.1/10.4	<i>c</i>	9.9/10.5	8.5/9.7	9.2/10.2	<i>c</i>
$^2J(\text{C}_f\text{F})$	10.5/10.8	10.5/10.9	<i>c</i>	10.7/11.8	<i>c</i>	10.2/11.2	<i>c</i>
$^3J(\text{C}_h\text{F})$	$\approx 0/5.2$	$\approx 0/5.2$	$\approx 0/6.1$	$\approx 0/4.1$	$\approx 0/4.4$	$\approx 0/5.1$	$\approx 0$
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{cis}$	<i>b</i>	15.3	15.3	15.0	14.9	15.0	15.0
$^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{cis}$	<i>b</i>	13.6	12.2	14.7	13.2	13.2	13.1
$^4J(\text{H}_d\text{F}_A)$	<i>b</i>	$\approx 0$	2.6	-	-	-	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Nicht aufgelöst.

<sup>c</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-7**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der von *Z*-Crotonaldehyd und  $\alpha$ -Methylzimaldehyd abgeleiteten Difluorcyclopropyl-1,3-dioxolane<sup>a</sup>

				
	Hauptprodukt	Nebenprodukt	R = OEt <sup>c</sup>	R = Oi-Pr <sup>c</sup>
	<b>Z-(+)16a</b>		<b>15c</b>	<b>16c</b>
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-126.5	-126.4	-142.7	-142.8
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-152.1	-152.0	-131.2	-130.3
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	164.0	163.8	162.8	163.7
$^1J(\text{C}_p\text{F}_A)$	<i>b</i>	<i>b</i>	288.9	289.4
$^1J(\text{C}_p\text{F}_B)$	<i>b</i>	<i>b</i>	293.0	292.5
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	<i>b</i>	<i>b</i>	8.7 / 12.7	9.2 / 12.2
$^2J(\text{C}_f\text{F})$	<i>b</i>	<i>b</i>	10.2	9.2 / 10.2
$^3J(\text{C}_g\text{F})$	$\approx 0/5.1$	<i>b</i>	$\approx 0/5.1$	$\approx 0/7.1$
$^3J(\text{C}_h\text{F})$	$\approx 0/6.1$	<i>b</i>	$\approx 0/7.1$	$\approx 0/7.1$
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{cis}$	13.2	13.2	16.3	16.1
$^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{cis}$	13.2	13.2	-	-
$^4J(\text{H}_d\text{F}_A)$	2.7	3.1	-	-
$^4J(\text{H}_g\text{F})$	-	-	$\approx 0$	1.8
$^4J(\text{H}_h\text{F})$	$\approx 0$	$\approx 0$	$\approx 0$	1.5

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.;  
Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Nicht beobachtet.

<sup>c</sup> Die Daten beziehen sich auf das Hauptprodukt der Difluorcyclopropanierung.

**Tabelle 9-8**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2-(2,2-Difluor-3-methylcyclopropyl)-1,3-dioxolane (Hauptprodukte) [15]<sup>a</sup>

	<b>14a</b>		<b>15a</b>		<b>16a</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
d	10.4 d	1.1 d	10.5 d	1.1 d	10.5 d	1.2 d,d,d
e	30.9 d,d	1.7 d,d,q	31.0 d,d	1.7 d,d,q	31.3 d,d	1.7 d,d,q
f	20.4 d,d	1.5 d,d,d	20.5 d,d	1.5 d,d,d	20.7 d,d	1.6 d,d,d
h	105.1 d	5.0 d	105.2 d	5.0 d	105.4 d	5.1 d
i	76.9	4.7 d	77.1	4.7 d	77.6	4.7 d
i'	76.9	4.6 d	77.0	4.6 d	77.6	4.6 d
k	169.7	-	169.0	-	168.9	-
k'	169.6	-	168.9	-	168.6	-
m	52.54	3.71 s	61.8	4.19 q	70.0	5.1 m
m'	52.50	3.70 s	61.8	4.18 q	69.9	5.1 m
o	-	-	13.81	1.24 t	21.7	1.3 m
o'	-	-	13.80	1.23 t	21.7	1.3 m
p	113.3 d,d	-	113.3 d,d	-	113.5 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; t Triplett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.1;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.2;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.1 Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.1;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.3;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m\text{H}_{o'})$  7.1 Hz.<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.2;  $^4J(\text{H}_d\text{H}_f)$  1.2;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.5; $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m\text{H}_{o'})$  6.5 Hz.

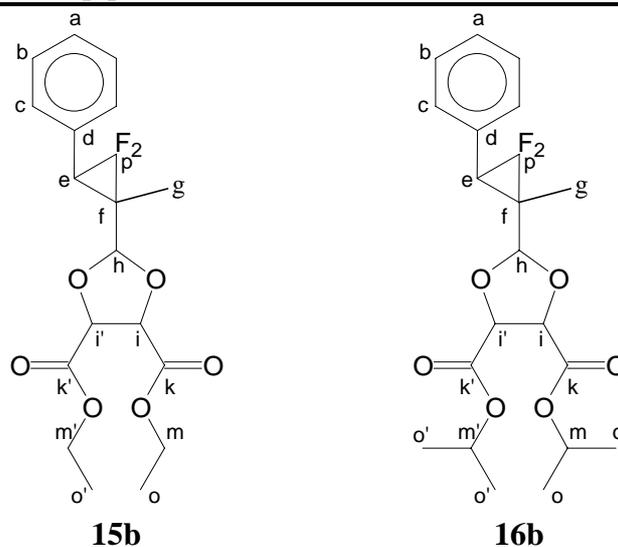
**Tabelle 9-9**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolane (Hauptprodukte) [15]<sup>a</sup>

	<b>14b</b>		<b>15b</b>		<b>16b</b>		<b>17b</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	127.5		127.3		127.5		128.2	
b	128.3	7.2-7.4 m	128.1	7.2-7.3 m	128.3	7.2-7.4 m	128.8	7.1-7.3 m
c	128.5		128.3		128.5		129.1	
d	132.0	-	131.9	-	132.1	-	133.0	-
e	31.7 d,d	3.0 d,d	31.6 d,d	2.9 d,d	31.8 d,d	3.0 d,d	32.3 d,d	2.8 d,d
f	30.4 d,d	2.4 d,d,d	30.2 d,d	2.4 d,d,d	30.4 d,d	2.4 d,d,d	31.2 d,d	2.2 d,d,d
h	105.0 d	5.4 d	104.9 d	5.4 d	105.1 d	5.4 d	105.9 d	5.2 d
i	77.4	4.9 d	77.3	4.85 d	77.7	4.8 d	78.2	5.4 d
i'	77.3	4.8 d	77.2	4.77 d	77.3	4.7 d	78.0	5.2 d
k	169.5	-	169.0	-	168.8	-	169.8	-
k'	169.4	-	168.9	-	168.6	-	169.6	-
m	52.8	3.85 s	61.9	4.3 m	69.99	5.1 m	38.0;36.9	3.1;2.9 s
m'	52.8	3.82 s	61.9	4.3 m	69.97	5.1 m	37.9;36.5	3.1;2.9 s
o	-	-	13.9	1.29 t	21.61	1.3 m	-	-
o'	-	-	13.8	1.28 t	21.59	1.3 m	-	-
p	111.5 d,d	-	111.5 d,d	-	111.6 d,d	-	114.3 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; t Triplett; q Quartett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.0;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.2 Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.9;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.3;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m'\text{H}_o')$  7.1 Hz.<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.0;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.8 Hz.<sup>e</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.5;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.9;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  5.4 Hz.

**Tabelle 9-10**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2-(2,2-Difluor-1-methyl-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolane (Hauptprodukte)<sup>a</sup>

Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$
a	127.4		127.3	
b	128.4	7.2-7.4 m	128.3	7.2-7.4 m
c	130.0		130.0	
d	136.5	-	133.8	-
e	32.2 d,d	2.9 d	32.1 d,d	2.9 d,d
f	32.4 d,d	-	32.4 d,d	-
g	6.3 d	1.0 s	6.2 d	1.0 d
h	107.5 d	5.2 s	107.4 d	5.2 d
i	77.7	4.9 d	77.9	4.8 d
i'	77.1	4.8 d	77.2	4.7 d
k	169.5	-	169.1	-
k'	168.6	-	168.1	-
m	62.0	4.3 m	69.8	5.1 q,q
m'	62.0	4.3 m	69.8	5.1 q,q
o	14.1	1.4 m	21.6	1.32 d
o'	14.0	1.4 m	21.6	1.30 d
p	114.1	-	114.2 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
s Singulett; d Dublett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  2.8 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_i\text{H}_i)$  4.4;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o) \approx ^3J(\text{H}_m\text{H}_{o'})$  6.3 Hz.

**Tabelle 9-11**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2-(2,2-Difluor-3-methylcyclopropyl)-1,3-dioxolane (Nebenprodukte)<sup>a</sup>

		<b>14a</b>		<b>15a</b>		<b>16a</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	
d	10.4 d	<i>e</i>	10.2 d	<i>e</i>	<i>e</i>	1.3 d,d,d	
e	30.9 d,d	1.4-1.8 <sup>f</sup>	31.0 d,d	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>e</i>	
f	20.4 d,d	1.4-1.8 <sup>f</sup>	20.4 d,d	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>e</i>	
h	105.0 d	5.0 d	105.0 d	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>e</i>	
i	76.9	4.7 d	77.1	4.7 d	<i>e</i>	4.7 d	
i'	76.9	4.6 d	76.7	4.6 d	<i>e</i>	4.7 d	
k	169.7	-	170.0	-	<i>e</i>	-	
k'	169.6	-	168.9	-	<i>e</i>	-	
m	52.48	<i>e</i>	61.70	<i>e</i>	<i>e</i>	5.1 m	
m'	52.46	<i>e</i>	61.68	<i>e</i>	<i>e</i>	5.1 m	
o	-	-	13.84	<i>e</i>	21.6	1.3 m	
o'	-	-	13.83	<i>e</i>	21.6	1.3 m	
p	113.3 d,d	-	113.3 d,d	-	<i>e</i>	-	

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  5.0;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.5 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  2.8 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.7 Hz.

<sup>e</sup> Nicht beobachtet.

<sup>f</sup> Nicht aufgelöst.

**Tabelle 9-12**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolane (Nebenprodukte)<sup>a</sup>

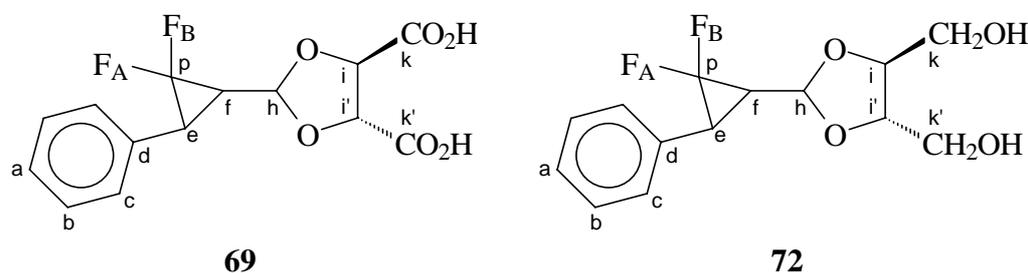
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	127.5		e		127.5	
b	128.3	7.2-7.4 m	e	7.2-7.4 m	128.5	7.2-7.4 m
c	128.5		e		128.5	
d	132.0	-	e	-	132.2	-
e	31.6 d,d	3.0 d,d	31.5 d,d	3.1 d,d	31.9 d,d	3.0 d,d
f	30.2 d,d	2.4 d,d,d	e	e	30.1 d,d	2.4 d,d,d
h	104.9 d	5.4 d	104.7 d	5.4 d	104.8 d	5.4 d
i	77.4	4.9 d	77.8	4.9 d	78.1	4.8 d
i'	77.3	4.8 d	76.8	4.8 d	77.2	4.7 d
k	169.5	-	169.1	-	168.6	-
k'	169.4	-	169.0	-	168.6	-
m	52.8	3.9 s	e	e	70.0	5.2 q,q
m'	52.8	3.9 s	e	e	69.9	5.1 q,q
o	-	-	e	e	21.6	1.30 d
o'	-	-	e	e	21.6	1.29 d
p	111.5 d,d	-	111.5	-	111.6 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.0;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.1 Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.7;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.0;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.5 Hz.<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.1;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.6;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_o)$  6.6;  $^3J(\text{H}_m\text{H}_{o'})$  5.1 Hz.<sup>e</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-13** NMR-Daten von 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure **69** und 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-4,5-bis(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan **72**<sup>a</sup>



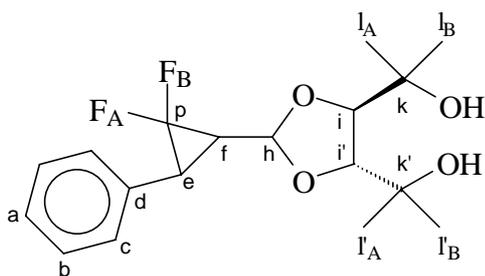
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$
a	128.9		127.5	
b	129.7	7.2-7.4 m	128.2	7.2-7.4 m
c	130.1		128.6	
d	134.0	-	132.3	-
e	33.3 d,d	3.1 d,d	32.0 d,d	2.9 d,d
f	31.7 d,d	2.5 d,d,d	30.3 d,d	2.2 d,d,d
h	106.2 d	5.3 d	101.9 d	5.2 d
i	78.9	5.0 d	79.0	4.1 m <sup>d</sup>
i'	78.7	4.9 d	78.2	4.1 m <sup>d</sup>
k	171.6	-	62.12	-
k <sub>A</sub> ; k <sub>B</sub>	-	-	-	3.8 m <sup>d</sup>
k'	171.5	-	62.05	-
k' <sub>A</sub> ; k' <sub>B</sub>	-	-	-	3.8 m <sup>d</sup>
p	114.0 d,d	-	111.7 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Temp.: 298 K; Ref.: TMS bzw. CFCl<sub>3</sub> ext.; d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup> Lsgm.: (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO;  $\delta(^{19}\text{F}_A)$  -138.6;  $\delta(^{19}\text{F}_B)$  -135.0 ppm;  $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$  161.2;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  7.3;  $^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{\text{cis}}$  15.3;  $^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{\text{cis}}$  14.0;  $^3J(\text{H}_f\text{F}_B)_{\text{trans}}$  1.0;  $^1J(\text{C}_p\text{F}_A)$  285.4;  $^1J(\text{C}_p\text{F}_B)$  289.4;  $^2J(\text{C}_e\text{F})$  10.2;  $^2J(\text{C}_f\text{F})$  10.2 / 11.2;  $^3J(\text{C}_h\text{F}) \approx 0$  / 5.1 Hz.

<sup>c</sup> Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>;  $\delta(^{19}\text{F}_A)$  -137.1;  $\delta(^{19}\text{F}_B)$  -134.4 ppm;  $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$  162.3;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.5;  $^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{\text{cis}}$  14.9;  $^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{\text{cis}}$  13.4;  $^1J(\text{C}_p\text{F}_A)$  287.4;  $^1J(\text{C}_p\text{F}_B)$  290.4;  $^2J(\text{C}_e\text{F})$  9.2 / 10.2;  $^2J(\text{C}_f\text{F})$  11.2;  $^3J(\text{C}_h\text{F}) \approx 0$  / 5.1 Hz.

<sup>d</sup> Die Protonen i, i', k<sub>A</sub>, k<sub>B</sub>, k'<sub>A</sub> und k'<sub>B</sub> bilden ein ABCDFG-Spinsystem.

**Tabelle 9-14** NMR-Daten von 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-4,5-bis(1-hydroxy-1-methylethyl)-1,3-dioxolan **73****73**

Zuordnung	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$
a	128.3	
b	128.1	7.2 – 7.4 m
c	128.4	
d	132.2	-
e	32.0 d, d	2.90 d, d
f	29.9 d, d	2.15 d, d, d
h	102.2 d	5.24 d
i	83.5	4.00 d
i'	83.0	3.86 d
k	72.4	-
k'	71.4	-
l <sub>A</sub> ; l <sub>B</sub>	26.9 / 27.7	1.30 / 1.31
l' <sub>A</sub> ; l' <sub>B</sub>	24.5 / 25.0	1.28 / 1.29
p	111.7 d, d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Ref.: TMS bzw. CFCl<sub>3</sub> ext.; Temp.: 298 K; d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $\delta(^{19}\text{F}_A)$  -137.4;  $\delta(^{19}\text{F}_B)$  -134.5 ppm;  $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$  184.8;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_h)$  6.2;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  5.3;  $^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{cis}$  14.9;  $^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{cis}$  13.6;  $^1J(\text{C}_p\text{F}_A)$  286.9;  $^1J(\text{C}_p\text{F}_B)$  289.9;  $^2J(\text{C}_e\text{F})$  9.2 / 10.2;  $^2J(\text{C}_f\text{F})$  10.2 / 11.2;  $^3J(\text{C}_h\text{F}) \approx 0$  / 4.1 Hz.

9.5 Cinnamyl-,  $\alpha$ -Methylcinnamyl- und Crotyl-DerivateTabelle 9-15  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Cinnamyl-Derivate<sup>a</sup>

Zuor.	25a		25b		25c	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	132.3		132.2		132.5	
b	128.4	7.3-7.5 m	128.7	7.2-7.4 m	128.4	7.2-7.5 m
c	126.4		126.7		126.5	
d	136.7	-	139.6	-	138.3	-
e	127.5	6.66 d, t	127.8	6.7 d	127.6	6.68 d, t
f	125.9	6.33 d, t	126.2	6.4 d, t	126.1	6.38 d, t
g	73.0	4.13 d, d	71.3	4.2 d	70.7	4.25 d, d
h	57.8	3.43 s	65.8	3.6 q	72.1	4.72 s
i	-	-	15.5	1.3 t	136.7	-
k	-	-	-	-	127.7	
m	-	-	-	-	128.5	7.2-7.5 m
n	-	-	-	-	127.6	

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; t Triplett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.9;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.4;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.0 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  5.8;  $^3J(\text{H}_h\text{H}_i)$  8.5 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  16.2;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.4;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.0 Hz.

**Tabelle 9-16**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Cinnamyl-Derivate (Fortsetzung)<sup>a</sup>

Zuor.	<b>25d</b>		<b>25e</b>		<b>25f</b>		<b>25g</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	130.1		127		130.6		127.9	
b	128.4	7.3-7.5 m	bis	7.0-7.8 m	128.5	7.2-7.4 m	128.4	7.2-7.4 m
c	126.3		137		126.4		126.5	
d	137.0	-		-	136.8	-	136.7	-
e	128.7	6.64 d, t	127.8	6.69 d, t	128.9	6.61 d, t	134.0	6.64 d, t
f	127.3	6.34 d, t	126.4	6.38 d, t	127.4	6.37 d, t	123.1	6.27 d, t
g	63.3	4.36 d, d	64.6	4.61 d, d	64.1	4.34 d, d	64.9	4.72 d, d
h	-	-	-	-	-	-	170.6	-
i	-0.4	0.23 s	-	-	-2.5	0.49 s	20.8	2.1 s

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; t Triplett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.9;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.5;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.3 Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.9;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.0;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  5.4 Hz.<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.8;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.5;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.7;  $^2J(^{119/117}\text{SnH}_i)$  58.8/56.2; $^1J(^{119/117}\text{SnC}_i)$  399.8/382.3 Hz.<sup>e</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.9;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.4;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.5 Hz.

**Tabelle 9-17**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der  $\alpha$ -Methylcinnamyl-Derivate<sup>a</sup>

Zuor.	<b>30a</b>		<b>30b</b>		<b>30c</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	126.4		126.3		126.6	
b	128.8	7.2-7.4 m	128.9	7.2-7.4 m	128.8	7.2-7.4 m
c	128.0		128.0		128.03	
d	137.5	-	137.6	-	137.0	-
e	126.8	6.53 q	126.5	6.51 q	128.1	6.53 q
f	135.0	-	135.5	-	132.7	-
g	78.6	4.00 s	76.7	4.02 s	70.0	4.64 s
h	57.6	3.39 s	65.4	3.53 q	170.7	-
i	-	-	15.2	1.26 t	20.8	2.11 s
k	15.3	1.91 d	15.4	1.90 d	15.4	1.90 d

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; t Triplett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^4J(\text{H}_e\text{H}_k)$  1.3 Hz.

<sup>c</sup>  $^4J(\text{H}_e\text{H}_k)$  1.3;  $^3J(\text{H}_h\text{H}_i)$  7.0 Hz.

<sup>d</sup>  $^4J(\text{H}_e\text{H}_k)$  1.3 Hz.

**Tabelle 9-18**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Crotyl-Derivate<sup>a</sup>

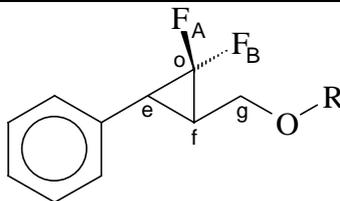
Zuordnung	<b>28a</b>		<b>28b</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$
d	17.6	1.66 d,d	17.5	1.63 d, d
e	127.4	5.66 d,d,q	125.0	5.50 d, q
f	129.4	5.52 d,d,t	131.0	5.69 d, t, q
g	73.1	3.79 d,d	65.0	4.40 d, d
h	75.5	3.25 s	170.6	-
i	-	-	20.7	1.95 s

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
s Singulett; d Dublett; t Triplett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.4;  $^4J(\text{H}_d\text{H}_f)$  1.3;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.3;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.1;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.2 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.4;  $^4J(\text{H}_d\text{H}_f)$  1.3;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  15.2;  $^4J(\text{H}_e\text{H}_g)$  1.0;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.6 Hz.

## 9.6 (2,2-Difluorcyclopropyl)carbinol-Derivate

Tabelle 9-19  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)carbinol-Derivate <sup>a</sup>

R	CF <sub>2</sub> H <sup>b</sup> <b>22</b>	Me <b>26a</b>	Et <b>26b</b>	CH <sub>2</sub> Ph <b>26c</b>	SiMe <sub>3</sub> <b>26d</b>	SiPh <sub>3</sub> <b>26e</b>
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-137.4	-137.7	-137.6	-137.5	-137.1	-136.9
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-135.9	-135.6	-135.6	-135.5	-136.6	-135.9
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	159.1	157.0	156.8	156.9	157.7	157.0
$^1J(\text{C}_o\text{F}_A)$	288.6	288.9	288.1	287.9	287.9	287.9
$^1J(\text{C}_o\text{F}_B)$	289.9	289.9	289.8	289.9	289.9	289.9
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	11.2	10.8 / 11.2	10.9 / 11.1	11.2	9.0 / 10.2	10.2 / 11.2
$^2J(\text{C}_f\text{F})$	10.2	10.2	10.1	10.2	11.2	9.2 / 10.2
$^3J(\text{C}_g\text{F})$	≈0 / 6.1	≈0 / 4.1	≈0 / 4.8	≈0 / 5.1	≈0 / 5.1	≈0 / 4.1
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{\text{cis}}$	14.5	14.6	14.1	14.5	13.4	14.2
$^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{\text{cis}}$	13.0	13.9	13.6	12.6	12.7	13.8
$^4J(\text{H}_g\text{F}_B)$	1.5	1.8	1.7	1.8	1.4	1.6
$^4J(\text{H}_g'\text{F}_A)$	2.0	3.1	3.0	2.9	2.7	2.4
$^4J(\text{H}_g'\text{F}_B)$	1.3	0.9	1.1	1.2	1.3	1.4

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.: CFCl<sub>3</sub> ext.;  
Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

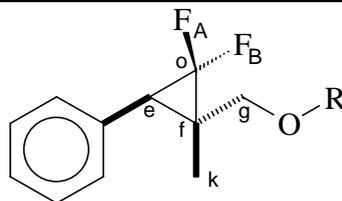
<sup>b</sup>  $\delta(\text{C}^{19}\text{F}_2\text{H})$  -84.62 ppm;  $^1J(\text{CF})$  261.9;  $^2J(\text{FH})$  74.0;  $^3J(\text{C}_g\text{F})$  6.1 Hz.

**Tabelle 9-20**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)carbinol-Derivate  
(Fortsetzung)<sup>a</sup>

R	OAc	OH	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4$ <sup>b</sup>		Br	I
	<b>26f</b>	<b>27</b>	Diastereomer 1 <b>32a</b>	Diastereomer 2 <b>32b</b>	<b>63a</b>	<b>63b</b>
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-137.6	-137.3	-137.7	-137.8	-134.6	-133.5
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-135.9	-136.6	-135.6	-135.5	-136.7	-137.8
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	158.1	158.1	158.8	158.8	157.1	155.7
$^1J(\text{C}_o\text{F}_A)$	288.4	288.0	288.9	288.9	290.4	298.1
$^1J(\text{C}_o\text{F}_B)$	289.4	289.9	288.9	288.9	292.5	300.1
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	10.7 / 11.7	9.1 / 10.2	11.2	11.1 / 11.3	10.2	10.2
$^2J(\text{C}_f\text{F})$	10.2 / 10.7	11.2	10.2 / 11.2	10.2	11.2	10.2
$^3J(\text{C}_g\text{F})$	$\approx 0 / 5.6$	$\approx 0 / 5.1$	$\approx 0 / 5.1$	$\approx 0 / 5.1$	$\approx 0 / 6.1$	$\approx 0 / 5.1$
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{\text{cis}}$	14.5	13.4	14.7	14.5	15.0	14.8
$^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{\text{cis}}$	13.4	12.6	13.5	13.7	13.0	12.9
$^4J(\text{H}_g\text{F}_B)$	1.7	1.5	$\approx 0$	$\approx 0$	1.6	1.9
$^4J(\text{H}_g\text{F}_A)$	2.4	2.5	2.7	2.7	1.4	1.9
$^4J(\text{H}_g\text{F}_B)$	1.0	1.7	1.0	1.5	0.7	1.0

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.;  
Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K.

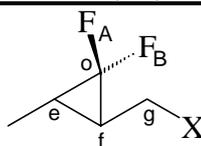
<sup>b</sup> (1S)-(-)-Camphansäureester.

**Tabelle 9-21**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-1-methyl-3-phenylcyclopropyl)carbinol-Derivate <sup>a</sup>

R	Me <b>31a</b>	Et <b>31b</b>	Ac <b>31c</b>	H <sup>b</sup> <b>39</b>
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-143.4	-143.2	-143.4	-143.0
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-131.5	-131.5	-131.9	-133.5
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	156.4	156.0	158.1	156.6
$^1J(\text{C}_o\text{F}_A)$	290.9	291.1	290.9	292.0
$^1J(\text{C}_o\text{F}_B)$	292.0	291.9	292.0	289.9
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	9.2 / 12.2	9.2 / 12.2	9.2 / 12.2	9.2 / 11.2
$^2J(\text{C}_f\text{F})$	9.2 / 10.2	9.2 / 10.2	10.2	8.1 / 11.2
$^3J(\text{C}_g\text{F})$	$\approx 0$ / 6.1	$\approx 0$ / 6.1	$\approx 0$ / 7.1	$\approx 0$ / 7.1
$^3J(\text{C}_k\text{F})$	$\approx 0$ / 5.1	$\approx 0$ / 6.1	2.0 / 6.1	$\approx 0$ / 6.1
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{\text{cis}}$	15.7	15.7	15.3	15.8
$^4J(\text{H}_g\text{F}_B)$	2.2	2.1	$\approx 0$	2.1
$^4J(\text{H}_g\text{F}_A)$	2.1	3.2	$\approx 0$	2.9
$^4J(\text{H}_g\text{F}_B)$	1.2	1.5	$\approx 0$	1.5
$^4J(\text{H}_k\text{F})$	1.6 / 2.6	1.5 / 2.6	1.6 / 1.9	1.6 / 2.8

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.;  
Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> In  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  als Lösungsmittel.

**Tabelle 9-22**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-methylcyclopropyl)carbinol-Derivate <sup>a</sup>

X	OMe <b>29a</b>	OAc <b>29b</b>	OH <b>38</b>	Cl <b>61a</b>	Br <b>61b</b>	I <b>61c</b>
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-141.2	-141.4	-140.7	-138.2	-138.7	-137.5
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-139.3	-139.8	-140.5	-142.5	-140.5	-141.5
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	158.3	159.8	159.4	158.3	158.4	156.7
$^1J(\text{C}_o\text{F}_A)$	286.9	286.8	286.9	286.3	288.9	293.0
$^1J(\text{C}_o\text{F}_B)$	287.9	287.9	287.9	287.5	290.9	289.9
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	10.2 / 11.2	10.7 / 11.2	10.2 / 11.2	10.2 / 11.2	10.2	10.2
$^2J(\text{C}_f\text{F})$	10.2 / 11.2	10.7 / 10.2	9.2 / 10.2	10.2 / 11.2	10.4 / 11.2	10.2 / 11.2
$^3J(\text{C}_d\text{F})$	$\approx 0 / 5.1$	$\approx 0 / 5.1$	$\approx 0 / 3.1$	5.1	5.1	5.1
$^3J(\text{C}_g\text{F})$	$\approx 0 / 6.1$	$\approx 0 / 6.1$	$\approx 0 / 4.1$	5.1	5.1	5.1
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)_{\text{cis}}$	15.6	14.8	11.9	15.3	15.6	15.3
$^3J(\text{H}_f\text{F}_A)_{\text{cis}}$	13.4	13.4	10.2	13.0	13.1	13.2
$^4J(\text{H}_d\text{F})$	0.6 / 3.6	1.0 / 2.6	0.8 / 2.9	1.1 / 2.5	1.2 / 1.5	1.2 / 1.5
$^4J(\text{H}_g\text{F}_B)$	2.2	2.5	2.3	2.5	2.8	2.5
$^4J(\text{H}_g\text{F}_A)$	2.4	2.1	2.4	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
$^4J(\text{H}_g\text{F}_B)$	0.8	1.0	0.8	1.2	1.8	0.9

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.;  
Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-23**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)carbinol-Derivate <sup>a</sup>

Zuor.	26a		26b		26c	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	127.2		127.8		127.8	
b	128.5	7.2-7.5 m	128.7	7.3-7.5 m	128.5	7.2-7.4 m
c	128.1		128.3		128.1	
d	133.1	-	133.8	-	133.2	-
e	31.5 d,d	2.61 d,d	31.6 d,d	2.7 d,d	31.6 d,d	2.62 d,d
f	28.9 d,d	2.16 d,d,d,d	29.3 d,d	2.25 d,d,d,d	29.1 d,d	2.25 d,d,d,d
g	68.6 d	3.74 d,d,d,d	66.8 d	3.85 d,d,d,d	66.4 d	3.82 d,d,d,d
g'	-	3.63 d,d,d	-	3.75 d,d,d	-	3.75 d,d,d
h	58.3	3.44 s	66.2	3.71 d,q	72.7	4.66 d
h'	-	-	-	3.65 d,q	-	4.61 d
i	-	-	15.5	1.3 t	137.9	-
k	-	-	-	-	127.5	
m	-	-	-	-	128.5	7.2-7.4 m
n	-	-	-	-	127.6	
o	113.4 d,d	-	113.3 d,d	-	113.4 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

d Dublett; t Triplet; q Quartett; m Multiplett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.0;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.8 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.7;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.0;  $^3J(\text{H}_h\text{H}_i) \approx ^3J(\text{H}_h\text{H}_{i'})$  8.5 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.8;  $^2J(\text{H}_h\text{H}_{h'})$  11.9 Hz.

**Tabelle 9-24**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)carbinol-Derivate (Fortsetzung)<sup>a</sup>

	<b>26d</b>		<b>26e</b>		<b>27</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	127.1				126.6	
b	128.5	7.3-7.4 m	127 – 137	7.1-7.8 m	128.2	7.2-7.3 m
c	128.1				128.1	
d	133.4	-		-	134.0	-
e	31.4 d,d	2.60 d,d	31.5 d,d	2.58 d,d	31.5 d,d	2.57 d,d
f	31.3 d,d	2.20 d,d,d,d	31.3 d,d	2.25 d,d,d,d	31.3 d,d	2.28 d,d,d,d
g	59.3 d	3.89 d,d,d	60.5 d	4.18 d,d,d	58.5 d	3.90 d,d,d,d
g'	-	3.94 d,d,d,d	-	4.10 d,d,d,d	-	3.78 d,d,d
h	-	-			-	2.2
i	-0.5	0.23 s			-	-
o	113.6 d,d	-	113.5 d,d	-	111.5 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.7;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.5;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  6.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.2 Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.2;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.0;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.5 Hz.<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.1;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.5 Hz.

**Tabelle 9-25**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-phenyl-cyclopropyl)carbinol-Derivate (Fortsetzung)<sup>a</sup>

Zuordnung	22		32		32	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	127.5		127.2		127.2	
b	128.5	7.2-7.4 m	128.5	7.2-7.4 m	128.5	7.2-7.4 m
c	128.1		128.0		128.0	
d	132.4	-	132.1	-	132.1	-
e	31.9 d,d	2.71 d,d	32.2 d,d	2.64 d,d	32.2 d,d	2.64 d,d
f	28.4 d,d	2.27 d,d,d,d	27.9 d,d	2.20 d,d,d,d	27.9 d,d	2.20 d,d,d,d
g	59.9 d,t	4.17 d,d,d	61.9 d	3.88 d,d	61.9 d	3.88 d,d
g'	-	4.12 d,d	-	3.95 d,d,d	-	3.95 d,d,d
h	115.7 t	6.31 t	-	-	-	-
o	112.8 d,d	-	113.7 d,d	-	113.7 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
d Dublett; t Triplet; m Multipllett.

<sup>b</sup> (1S)-(-)-Camphansäureester

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.5 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  6.7;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.8 Hz.

<sup>e</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.5;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  6.7;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.8 Hz.

**Tabelle 9-26**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-phenyl-cyclopropyl)carbinol-Derivate (Fortsetzung)<sup>a</sup>

Zuordnung	<b>26g</b>		<b>63a</b>		<b>63b</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	127.4		127.4		127.7	
b	128.6	7.2-7.4 m	128.5	7.2-7.5 m	128.4	7.2-7.4 m
c	128.1		129.2		129.0	
d	132.6	-	132.4	-	130.6	-
e	31.9 d,d	2.67 d,d	31.9 d,d	2.63 d,d	33.4 d,d	2.47 d,d
f	28.0 d,d	2.26 d,d,d,d	35.0 d,d	2.34 d,d,d,d	36.8 d,d	2.34 d,d,d
g	60.8 d	4.35 d,d,d	27.8 d	3.65 d,d,d,d	-1.3 d	3.44 d,d,d,d
g'	-	4.25 d,d,d	-	3.52 d,d,d,d	-	3.30 d,d,d
h	170.8	-	-	-	-	-
i	20.7	2.09 s	-	-	-	-
o	113.0 d,d	-	114.3 d,d	-	115.7	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K; s Singulett; d Dublett; m Multiplett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  12.0 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.2;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  8.7;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.9 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.3;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  8.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.5 Hz.

**Tabelle 9-27**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-1-methyl-3-phenyl-cyclopropyl)-carbinol-Derivate <sup>a</sup>

Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	127.1		127.1		127.3		127.8	
b	130.0	7.2-7.4 m	129.9	7.2-7.4 m	129.8	7.2-7.4 m	130.7	7.2-7.4 m
c	128.4		128.3		128.4		129.1	
d	131.7	-	131.8	-	131.1	-	133.1	-
e	33.0 d,d	2.57 d	32.9 d,d	2.54 d	33.5 d,d	2.71 d	33.5 d,d	2.72 d
f	31.5 d,d	-	31.6 d,d	-	30.5 d,d	-	34.4 d,d	-
g	74.5 d	3.46 d,d	72.3 d	3.50 d,d	66.4 d	4.15 d	64.9 d	3.70 d,d
g'	-	3.65 d,d,d	-	3.67 d,d,d	-	4.38 d	-	3.78 d,d,d
h	58.5	3.41 s	66.0	3.51 d,q	170.8	-	-	-
i	-	-	-	3.58 d,q	-	-	-	-
i'	-	-	15.1	1.24 t	20.7	2.14 s	-	-
k	10.6 d	1.02 d,d	10.7 d	1.00 d,d	10.8 d, d	1.00 d,d	10.7 d	1.00 d,d
o	114.4 d,d	-	114.1 d,d	-	115.4 d,d	-	113.3 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
s Singulett; d Dublett; t Triplett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.4 Hz.

<sup>c</sup>  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.6;  $^2J(\text{H}_h\text{H}_{h'})$  9.4;  $^3J(\text{H}_h\text{H}_i) \approx ^3J(\text{H}_h\text{H}_{i'})$  7.0 Hz.

<sup>d</sup>  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.7 Hz.

<sup>e</sup>  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.6 Hz.

**Tabelle 9-28**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-methyl-cyclopropyl)carbinol-Derivate <sup>a</sup>

Zuor.	29a		29b		38	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
d	10.8 d	1.17 d,d,d	10.7 d	1.13 d,d,d	10.7 d	1.10 d,d,d
e	21.3 d,d	1.32 d,d,q	21.7 d,d	1.36 d,d,q	21.2 d,d	1.31 d,d,q
f	28.5 d,d	1.37 d,d,d,d	27.4 d,d	1.46 d,d,d,d	30.9 d,d	1.38 d,d,d,d
g	68.8 d	3.47 d,d,d	61.1 d	4.15 d,d,d	59.5 d	3.66 d,d,d
g'	-	3.39 d,d,d,d	-	3.97 d,d,d,d	-	3.58 d,d,d,d
h	58.1	3.37 s	171.1	-	-	-
i	-	-	20.6	2.01 s	-	-
o	115.3 d,d	-	114.9 d,d	-	117.0 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

s Singulett; d Dublett; q Quartett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.2;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  7.0;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.3;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.9 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.5;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.3;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  8.2;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  11.9 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.4;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  6.8;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  12.2 Hz.

**Tabelle 9-29**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der (2,2-Difluor-3-methyl-cyclopropyl)carbinol-Derivate <sup>a</sup>

X =	<b>65a</b>		<b>65b</b>		<b>65c</b>	
	Cl		Br		I	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
d	11.3 d	1.1 d,d,d	10.8 d	1.2 d,d,d	10.7 d	1.03 d
e	24.3 d,d	1.31 d,d,q	28.4 d	1.37 d,d,q	27.0 d,d	1.14 d,d,q
f	31.3 d,d	1.54 d,d,d,d	31.2 d,d	1.60 d,d,d,d	32.3 d,d	1.54 d,d,d,d
g	37.4 d,d	3.58 d,d	29.7 d,d	3.47 d,d	-0.6 d	3.15 d,d
g'	-	3.58 d,d,d	-	3.35 d,d,d	-	3.07 d,d,d
o	115.1 d,d	-	116.2 d,d	-	117.0 d,d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref. TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

d Dublett; q Quartett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.4;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.8;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  8.6;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  12.2 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.2;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.6;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.0;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  7.9;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.0 Hz.

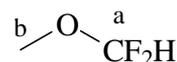
<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.6;  $^3J(\text{H}_e\text{H}_f)$  6.5;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_g)$  7.9;  $^3J(\text{H}_f\text{H}_{g'})$  8.5;  $^2J(\text{H}_g\text{H}_{g'})$  10.3 Hz.

## 9.7 Difluormethylether und -thioether

Die im folgenden aufgelisteten Daten wurden bei einer Temperatur von 298 K mit  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel bestimmt. Die chemischen Verschiebungen sind referenziert auf TMS bzw.  $\text{CFCl}_3$  (ext.).

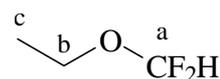
### Difluormethoxymethan 40a [34, 85]

- $\delta^{19}\text{F}$ : -87.5 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.5 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 4.0 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 6.4 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 55.9 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  6.8 Hz  
 123.0 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  259.6 Hz



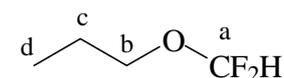
### Difluormethoxyethan 40b [85, 155]

- $\delta^{19}\text{F}$ : -87.6 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.4 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 1.1 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{HH})$  7.2 Hz  
 3.7 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 6.0 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 18.3 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 63.8 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  6.4 Hz  
 121.3 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  257.7 Hz



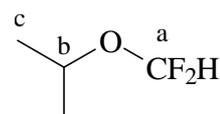
### 1-(Difluormethoxy)propan 40c

- $\delta^{19}\text{F}$ : -84.3 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.5 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 0.9 ppm ( $\text{H}_d$ );  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d)$  7.5 Hz  
 1.6 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)$  6.5 Hz  
 3.7 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 6.1 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 14.4 ppm ( $\text{C}_d$ )  
 27.6 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 70.2 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  5.3 Hz  
 121.6 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  256.9 Hz



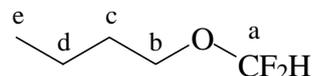
### 2-(Difluormethoxy)propan 40d [34, 85]

- $\delta^{19}\text{F}$ : -84.5 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.7 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 1.3 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{HH})$  6.3 Hz  
 4.4 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 6.3 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 21.7 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 69.0 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  4.6 Hz  
 116.3 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  256.9 Hz

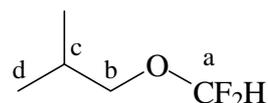


**1-(Difluormethoxy)butan 40e**

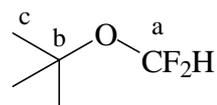
- $\delta^{19}\text{F}$ : -85.3 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.2 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 1.0 ppm ( $\text{H}_e$ );  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.2 Hz  
 1.3 ppm ( $\text{H}_d$ );  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d)$  7.0 Hz  
 1.5 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)$  6.5 Hz  
 3.6 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 6.7 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 13.3 ppm ( $\text{C}_e$ )  
 19.4 ppm ( $\text{C}_d$ )  
 27.3 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 63.7 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  5.3 Hz  
 122.4 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  258.3 Hz

**1-(Difluormethoxy)-2-methylpropan 40f**

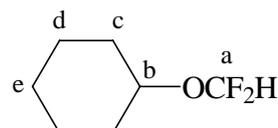
- $\delta^{19}\text{F}$ : -85.0 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.3 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 1.0 ppm ( $\text{H}_d$ );  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d)$  6.8 Hz  
 1.9 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)$  6.5 Hz  
 3.6 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 6.3 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 18.8 ppm ( $\text{C}_d$ )  
 29.0 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 69.9 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  4.9 Hz  
 116.2 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  257.0 Hz

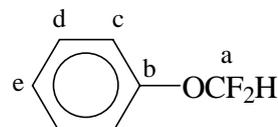
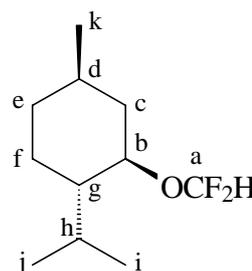
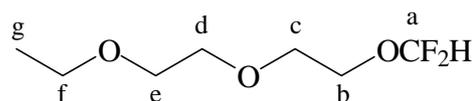
**2-(Difluormethoxy)-2,2-dimethylpropan 40g**

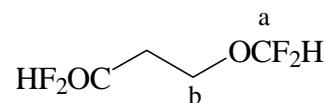
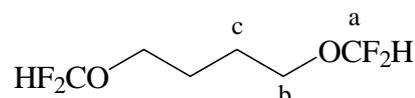
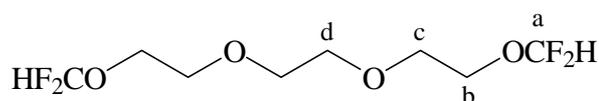
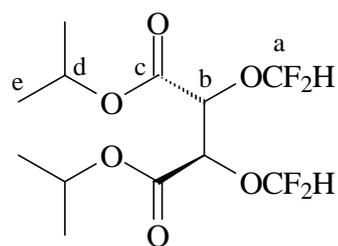
- $\delta^{19}\text{F}$ : -84.3 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.2 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 1.3 ppm ( $\text{H}_d$ )  
 6.3 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 29.5 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 61.2 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  4.3 Hz  
 116.2 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  257.4 Hz

**Difluormethoxycyclohexan 40h**

- $\delta^{19}\text{F}$ : -80.7 ppm;  $^2J(\text{FH})$  76.3 Hz  
 $\delta^1\text{H}$ : 4.1 ppm ( $\text{H}_d$ )  
 1.0 – 2.0 ppm ( $\text{H}_c\text{-H}_e$ )  
 6.2 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta^{13}\text{C}$ : 25.2 ppm ( $\text{C}_e$ )  
 23.6 ppm ( $\text{C}_d$ )  
 31.5 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 72.6 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  4.3 Hz  
 116.2 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  257.0 Hz

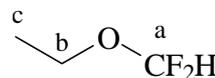


**Difluormethoxybenzol 40i** [85, 87] $\delta^{19}\text{F}$ : -81.0 ppm;  $^2J(\text{FH})$  74.0 Hz $\delta^1\text{H}$ : 7.2 – 7.5 ppm ( $\text{H}_c\text{-H}_e$ )6.6 ppm ( $\text{H}_a$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 119.4 ppm ( $\text{C}_c$ )125.3 ppm ( $\text{C}_e$ )129.8 ppm ( $\text{C}_d$ )116.0 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  258.9 Hz151.3 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.1 Hz**(1S,2R,4R)-2-Difluormethoxy-1-isopropyl-4-methylcyclohexan 40j** $\delta^{19}\text{F}$ : -79.7 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  161.7 Hz;  $^2J(\text{FH})$  76.3 Hz-80.1 ppm ( $\text{F}_B$ );  $^2J(\text{FH})$  76.3 Hz $\delta^1\text{H}$ : 0.8 – 2.2 ppm ( $\text{H}_c\text{-H}_g$ )0.8 ppm ( $\text{H}_k$ );  $^3J(\text{H}_d\text{H}_k)$  6.6 Hz0.9 ppm ( $\text{H}_{i/j}$ );  $^3J(\text{H}_h\text{H}_i)$  6.1 Hz1.0 ppm ( $\text{H}_{i/j}$ );  $^3J(\text{H}_h\text{H}_i)$  5.6 Hz3.9 ppm ( $\text{H}_b$ );  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)_{\text{cis}} \approx ^3J(\text{H}_b\text{H}_g)$  10.7 Hz;  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)_{\text{trans}}$  4.6 Hz6.2 ppm ( $\text{H}_a$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 15.6 ppm ( $\text{C}_k$ )20.9/22.0 ppm ( $\text{C}_i/\text{C}_j$ )23.1 ppm ( $\text{C}_f$ )25.4 ppm ( $\text{C}_d$ )31.5 ppm ( $\text{C}_h$ )34.1 ppm ( $\text{C}_e$ )42.4 ppm ( $\text{C}_c$ )47.6 ppm ( $\text{C}_g$ )76.3 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF}_A)$  3.1 Hz;  $^3J(\text{CF}_B)$  3.1 Hz116.0 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF}_A)$  257.4 Hz;  $^1J(\text{CF}_B)$  257.4 Hz**1-Difluormethoxy-2-(2-ethoxyethoxy)ethan 40k** $\delta^{19}\text{F}$ : -84.9 ppm;  $^2J(\text{FH})$  74.8 Hz $\delta^1\text{H}$ : 1.2 ppm ( $\text{H}_g$ ); 3 H;  $^3J(\text{H}_d\text{H}_k)$  7.0 Hz3.5 ppm ( $\text{H}_f$ ); 2 H3.5 – 4.0 ppm; 8 H; ( $\text{H}_b\text{-H}_e$ )6.2 ppm ( $\text{H}_a$ ); 1 H $\delta^{13}\text{C}$ : 14.9 ppm ( $\text{C}_g$ )62.8 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  5.3 Hz66.6 ppm ( $\text{C}_f$ )69.5 ppm ( $\text{C}_c/\text{C}_e$ )70.6 ppm ( $\text{C}_d$ )116.1 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  259.9 Hz

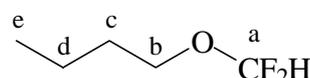
**1,2-Bis(difluormethoxy)ethan 41a** $\delta^{19}\text{F}$ : -85.4 ppm;  $^2J(\text{FH})$  73.8 Hz $\delta^1\text{H}$ : 4.2 ppm ( $\text{H}_b$ )6.0 ppm ( $\text{H}_a$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 61.7 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  5.3 Hz115.9 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  259.9 Hz**1,4-Bis(difluormethoxy)butan 41b** $\delta^{19}\text{F}$ : -84.6 ppm;  $^2J(\text{FH})$  75.3 Hz $\delta^1\text{H}$ : 1.8 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)$  5.5 Hz3.9 ppm ( $\text{H}_b$ )6.6 ppm ( $\text{H}_a$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 25.5 ppm ( $\text{C}_c$ )62.9 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  5.6 Hz116.0 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  259.9 Hz**1-Difluormethoxy-2-[2-(2-difluormethoxyethoxy)-ethoxy]ethan 41c** $\delta^{19}\text{F}$ : -84.8 ppm;  $^2J(\text{FH})$  74.6 Hz $\delta^1\text{H}$ : 3.0 – 4.0 ppm; 12 H; ( $\text{H}_b\text{-H}_d$ )6.3 ppm ( $\text{H}_a$ ); 2 H $\delta^{13}\text{C}$ : 61.2 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  5.3 Hz70.2 ppm ( $\text{C}_c$ )72.0 ppm ( $\text{C}_d$ )116.3 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  258.2 Hz**(2R,3R)-2,3-Bis(difluormethoxy)bernsteinsäurediisopropylester 41d** $\delta^{19}\text{F}$ : -84.2 ppm ( $\text{F}_A$ );  $^2J(\text{FF})$  160.5 Hz;  $^2J(\text{FH})$  72.8 Hz-85.6 ppm ( $\text{F}_B$ );  $^2J(\text{FH})$  75.1 Hz $\delta^1\text{H}$ : 1.3 ppm ( $\text{H}_e$ );  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.4 Hz5.0 ppm ( $\text{H}_b$ );6.4 ppm ( $\text{H}_a$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 21.6 ppm ( $\text{C}_e$ )70.3 ppm ( $\text{C}_d$ )169.9 ppm ( $\text{C}_c$ )73.1 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF}_{A/B})$  3.9/ 4.1 Hz115.3 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF}_A)$  261.4 Hz;  $^1J(\text{CF}_B)$  266.5 Hz

**Difluormethylthioethan 42a**

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -93.9 ppm;  $^2J(\text{FH})$  56.4 Hz  
 $\delta(^1\text{H})$ : 1.5 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{HH})$  7.4 Hz  
 3.0 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 7.0 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 21.0 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 27.3 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.4 Hz  
 126.9 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  271.3 Hz

**1-(Difluormethylthio)butan 42b**

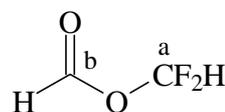
- $\delta(^{19}\text{F})$ : -93.3 ppm;  $^2J(\text{FH})$  56.4 Hz  
 $\delta(^1\text{H})$ : 0.8 ppm ( $\text{H}_e$ );  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.1 Hz  
 1.2 ppm ( $\text{H}_d$ );  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d)$  7.3 Hz  
 1.5 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)$  7.3 Hz  
 2.6 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 6.5 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 12.0 ppm ( $\text{C}_e$ )  
 15.1 ppm ( $\text{C}_d$ )  
 25.7 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 30.7 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  4.0 Hz  
 128.4 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  272.6 Hz

**9.8 Difluormethylester**

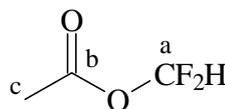
Die im folgenden aufgelisteten Daten wurden mit  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 298 K bestimmt. Die chemischen Verschiebungen sind referenziert auf TMS bzw.  $\text{CFCl}_3$  (ext.).

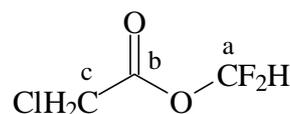
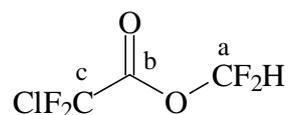
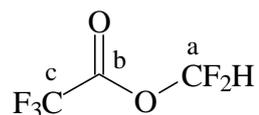
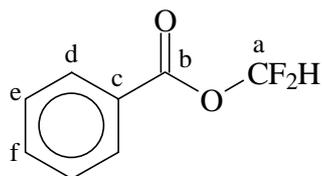
**Ameisensäuredifluormethylester 43a**

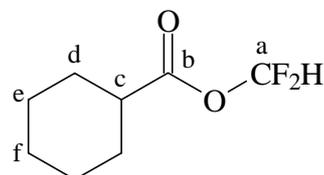
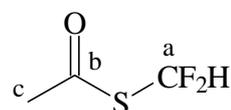
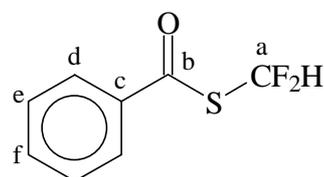
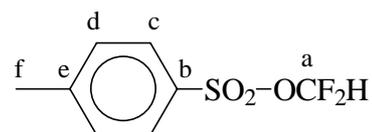
- $\delta(^{19}\text{F})$ : -92.34 ppm;  $^2J(\text{FH})$  70.3 Hz;  $^3J(\text{FH})$  3.2 Hz  
 $\delta(^1\text{H})$ : 7.13 ppm ( $\text{H}_a$ );  $^4J(\text{H}_a\text{H}_b)$  0.5 Hz  
 8.02 ppm ( $\text{H}_b$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 111.5 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  260.5 Hz  
 156.2 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.4 Hz

**Essigsäuredifluormethylester 43b [95]**

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -92.66 ppm;  $^2J(\text{FH})$  71.6 Hz  
 $\delta(^1\text{H})$ : 6.84 ppm ( $\text{H}_a$ )  
 1.90 ppm ( $\text{H}_c$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 112.5 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  257.3 Hz  
 167.0 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.2 Hz  
 20.5 ppm ( $\text{C}_c$ )



**Chloressigsäuredifluormethylester 43c** $\delta^{19}\text{F}$ : -92.15 ppm;  $^2J(\text{FH})$  70.0 Hz $\delta^1\text{H}$ : 6.90 ppm ( $\text{H}_a$ )3.92 ppm ( $\text{H}_c$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 112.6 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  261.1 Hz163.9 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.4 Hz40.0 ppm ( $\text{C}_c$ )**Chlordifluoressigsäuredifluormethylester 43d** $\delta^{19}\text{F}$ : -91.60 ppm ( $\text{F}_a$ );  $^2J(\text{FH})$  68.8 Hz-65.79 ppm ( $\text{F}_c$ ) $\delta^1\text{H}$ : 7.13 ppm ( $\text{H}_a$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 112.7 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF}_a)$  266.8 Hz155.3 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF}_c)$  34.1 Hz;  $^3J(\text{CF}_a)$  3.6 Hz115.7 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^1J(\text{CF}_c)$  300.3 Hz**Trifluoressigsäuredifluormethylester 43e [34]** $\delta^{19}\text{F}$ : -91.36 ppm ( $\text{F}_a$ );  $^2J(\text{FH})$  68.4 Hz-75.90 ppm ( $\text{F}_c$ ) $\delta^1\text{H}$ : 7.15 ppm ( $\text{H}_a$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 112.6 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF}_a)$  267.5 Hz167.0 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF}_c)$  34.8 Hz;  $^3J(\text{CF}_a)$  3.6 Hz104.1 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^1J(\text{CF}_c)$  294.6 Hz**Benzoessäuredifluormethylester 43f [34, 95]** $\delta^{19}\text{F}$ : -91.80 ppm;  $^2J(\text{FH})$  72.2 Hz $\delta^1\text{H}$ : 7.32 ppm ( $\text{H}_a$ )7.5 – 8.1 ppm ( $\text{H}_c - \text{H}_f$ ) $\delta^{13}\text{C}$ : 112.5 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  257.9 Hz162.6 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.2 Hz131.4 ppm ( $\text{C}_c$ )131.0 ppm ( $\text{C}_d$ )129.0 ppm ( $\text{C}_e$ )135.2 ppm ( $\text{C}_f$ )

**Cyclohexancarbonsäuredifluormethylester 43g** $\delta(^{19}\text{F})$ : -91.38 ppm;  $^2J(\text{FH})$  71.2 Hz $\delta(^1\text{H})$ : 7.14 ppm ( $\text{H}_a$ )2.51 ppm ( $\text{H}_c$ );  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d(\text{ax}))$  10.8 Hz;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d(\text{eq}))$  3.8 Hz1.2 – 2.0 ppm ( $\text{H}_d - \text{H}_f$ ) $\delta(^{13}\text{C})$ : 112.5 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  256.9 Hz172.0 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^3J(\text{CF})$  3.2 Hz42.7 ppm ( $\text{C}_c$ )28.3 ppm ( $\text{C}_d$ )24.9 ppm ( $\text{C}_e$ )25.0 ppm ( $\text{C}_f$ )**Thioessigsäure-S-difluormethylester 44a** $\delta(^{19}\text{F})$ : -100.98 ppm;  $^2J(\text{FH})$  55.3 Hz $\delta(^1\text{H})$ : 7.11 ppm ( $\text{H}_a$ )2.14 ppm ( $\text{H}_c$ ) $\delta(^{13}\text{C})$ : 120.2 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  267.5 Hz176.4 ppm ( $\text{C}_b$ )31.4 ppm ( $\text{C}_c$ )**Thiobenzoessäure-S-difluormethylester 44b** $\delta(^{19}\text{F})$ : -99.87 ppm;  $^2J(\text{FH})$  55.2 Hz $\delta(^1\text{H})$ : 7.48 ppm ( $\text{H}_a$ )7.5 – 8.1 ppm ( $\text{H}_c - \text{H}_f$ ) $\delta(^{13}\text{C})$ : 120.6 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  270.1 Hz178.5 ppm ( $\text{C}_b$ )134.8 ppm ( $\text{C}_c$ )129.1 ppm ( $\text{C}_d$ )131.5 ppm ( $\text{C}_e$ )127.6 ppm ( $\text{C}_f$ )**p-Toluolsulfonsäuredifluormethylester 46 [95]** $\delta(^{19}\text{F})$ : -84.95 ppm;  $^2J(\text{FH})$  70.4 Hz $\delta(^1\text{H})$ : 6.77 ppm ( $\text{H}_a$ )7.4 – 7.8 ppm ( $\text{H}_c, \text{H}_d$ )2.44 ppm ( $\text{H}_f$ ) $\delta(^{13}\text{C})$ : 113.9 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  266.5 Hz132.7 ppm ( $\text{C}_b$ )128.2 ppm ( $\text{C}_c$ )130.5 ppm ( $\text{C}_d$ )146.4 ppm ( $\text{C}_e$ )21.6 ppm ( $\text{C}_f$ )

## 9.9 Produkte der Carbonyl-Verbindungen

Tabelle 9-30 NMR-spektroskopische Daten der Difluormethylbenzole [116, 156]<sup>a</sup>

Zuor.	47a <sup>b</sup>		47b <sup>c</sup>		47c <sup>d</sup>	
	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})^d$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	114.8 t	6.64 t	113.6 t	6.59 t	114.9 t	6.57 t
b	134.2 t	-	136.3 t	-	126.5 t	-
c	125.5 t		128.8 t	7.2-7.7 m	127.0 t	6.9-7.0 m
d	128.6	7.2-7.4 m	122.7	-	114.5	7.3-7.4 m
e	130.7		133.8		161.0	-
f	-	-	130.3	7.2-7.7 m	67.8	3.97 t
g	-	-	124.2 t		31.2	1.77 t, t
h	-	-	-	-	19.2	1.49 t, q
i	-	-	-	-	13.7	0.97 t

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS bzw. CFC<sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>;

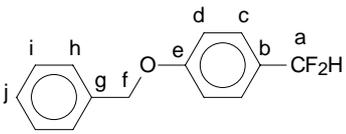
Temp.: 298 K; t Triplet; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -111.0 ppm; <sup>2</sup> $J(\text{H}_a\text{F})$  56.5; <sup>1</sup> $J(\text{C}_a\text{F})$  238.6; <sup>2</sup> $J(\text{C}_b\text{F})$  22.4; <sup>3</sup> $J(\text{C}_c\text{F})$  6.1 Hz.

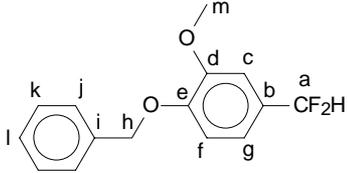
<sup>c</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -111.9 ppm; <sup>2</sup> $J(\text{H}_a\text{F})$  56.3; <sup>1</sup> $J(\text{C}_a\text{F})$  240.1; <sup>2</sup> $J(\text{C}_b\text{F})$  22.9; <sup>3</sup> $J(\text{C}_c\text{F})$  6.1; <sup>3</sup> $J(\text{C}_g\text{F})$  6.1 Hz.

<sup>d</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -108.7 ppm; <sup>2</sup> $J(\text{H}_a\text{F})$  56.7; <sup>3</sup> $J(\text{H}_f\text{H}_g)$  6.5; <sup>3</sup> $J(\text{H}_g\text{H}_h)$  7.2; <sup>3</sup> $J(\text{H}_h\text{H}_i)$  7.3; <sup>1</sup> $J(\text{C}_a\text{F})$  237.5; <sup>2</sup> $J(\text{C}_b\text{F})$  22.4; <sup>3</sup> $J(\text{C}_c\text{F})$  6.1 Hz.

**Tabelle 9-31** NMR-spektroskopische Daten der Difluormethylbenzole (Fortsetzung)<sup>a</sup>



**47d**



**47e**

Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$
a	114.8 t	6.57 t	114.7 t	6.59 t
b	135.9 t	-	136.0 t	-
c	127.1 t	7.0-8.0 m	108.8 t	6.9-7.5 m
d	127.3 - 129.0	7.0-8.0 m	149.4	-
e	160.5	-	149.6	-
f	127.3 - 129.0	5.10 s	114.7	6.9-7.5 m
g	136.5	-	118.9 t	6.9-7.5 m
h	127.3 - 129.0		71.20	5.16 s
i	127.3 - 129.0	7.0-8.0 m	136.0	-
j	127.3 - 129.0		127.7	
k	-	-	129.0	6.9-7.5 m
l	-	-	128.6	
m	-	-	56.2	3.91 s

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS bzw. CFC<sub>l</sub><sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>;

Temp.: 298 K; s Singulett; t Triplett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -108.9 ppm; <sup>2</sup>*J*(H<sub>a</sub>F) 56.7; <sup>1</sup>*J*(C<sub>a</sub>F) 237.5; <sup>2</sup>*J*(C<sub>b</sub>F) 21.3; <sup>3</sup>*J*(C<sub>c</sub>F) 5.6 Hz.

<sup>c</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -109.0 ppm; <sup>2</sup>*J*(H<sub>a</sub>F) 57.0; <sup>1</sup>*J*(C<sub>a</sub>F) 238.6; <sup>2</sup>*J*(C<sub>b</sub>F) 21.3; <sup>3</sup>*J*(C<sub>c</sub>F) 5.6; <sup>3</sup>*J*(C<sub>g</sub>F) 6.6 Hz.

**Tabelle 9-32** NMR-spektroskopische Daten der *gem*-Difluoralkane <sup>a</sup>

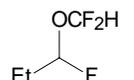
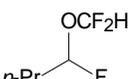
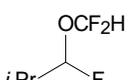
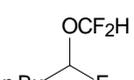
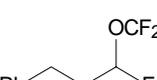
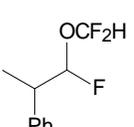
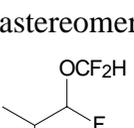
R	R'		$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^1\text{HCF}_2)$	$\delta(^{13}\text{CF}_2)$	$^2J(\text{FH})$	$^3J(\text{FH})$	$^1J(\text{CF})$	$^2J(\text{CF})$	$^3J(\text{CF})$
Et	H	<b>49a</b>	-118.0	5.87	118.4	56.9	17.1	235.5	<i>b</i>	<i>b</i>
<i>n</i> -Pr	H	<b>49b</b>	-116.5	5.92	118.7	57.0	17.6	236.0	<i>b</i>	<i>b</i>
<i>i</i> -Pr	H	<b>49c</b>	-124.2	<i>b</i>	<i>b</i>	57.2	14.3	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
<i>n</i> -Bu	H	<b>49d</b>	-116.2	5.77	117.5	56.5	17.6	238.6	20.9	5.6
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	H	<b>49e</b>	-117.5	<i>b</i>	<i>b</i>	57.0	17.6	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
CH(CH <sub>3</sub> )Ph	H	<b>49f</b>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	56.8	13.4 / 17.2	<i>b</i>	21.4 / 22.4	<i>b</i>
(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sup>d</sup>	(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sup>d</sup>	<b>50a</b>	-95.8	-	<i>b</i>	-	<i>e</i>	<i>b</i>	23.9	5.1
Me	Me	<b>50b</b>	-84.6	-	<i>b</i>	-	18.0	<i>b</i>	<i>b</i>	-
<i>i</i> -Bu	Me	<b>50c</b>	-88.4	-	124.4	-	17.8	238.0	24.2 / 28.0	<i>b</i>
Ph	Me	<b>50d</b>	-87.8	-	122.0	-	18.3	239.1	26.5 / 29.5	5.1
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<b>50e</b>	-86.2	-	119.3	-	15.9	248.2	25.2	5.1
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<b>50f</b>	-84.6	-	<i>b</i>	-	-	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
Ph	Ph	<b>50g</b>	-89.1	-	120.7	-	-	241.6	28.8	5.6

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.: CFCl<sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Nicht beobachtet. <sup>c</sup> Die beiden Fluor-Atome bilden ein AB-Spinsystem,  $\delta(\text{F}_\text{A})$  -119.4;  $\delta(\text{F}_\text{B})$  -124.1;  $^2J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B})$  274.7.

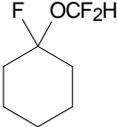
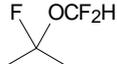
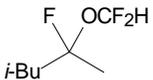
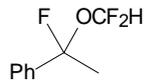
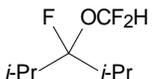
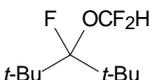
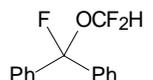
<sup>d</sup> 1,1-Difluorcylohexan. <sup>e</sup> <sup>19</sup>F-Signal der CF<sub>2</sub>-Gruppe sehr breit, keine Kopplung auflösbar.

**Tabelle 9-33**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane<sup>a</sup>

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F}_A)$	$\delta(^{19}\text{F}_B)$	$\delta(^{19}\text{F}_X)$	$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	$^4J(\text{F}_A\text{F}_X)$	$^4J(\text{F}_B\text{F}_X)$	$^2J(\text{F}_A\text{H})$	$^2J(\text{F}_B\text{H})$	$^2J(\text{F}_X\text{H})$	$^3J(\text{F}_X\text{H})$	$^1J(\text{CF}_{A/B})$	$^1J(\text{CF}_X)$	
	<b>48a</b>	-84.6	-86.1	-128.1	168.8	8.2	2.7	75.6	71.9	61.0	16.4/16.9	257.4 / 263.5	223.8
	<b>48b</b>	-84.6	-86.1	-127.1	168.9	8.1	3.1	75.8	71.7	60.5	15.3/17.8	256.9 / 263.0	223.8
	<b>48c</b>	-84.5	-86.0	-133.9	168.6	8.6	2.9	75.8	71.5	60.1	8.6	257.9 / 263.0	227.9
	<b>48d</b>	-84.6	-86.1	-126.8	169.4	7.6	3.1	76.3	71.7	61.0	16.3/17.3	257.4 / 262.5	223.8
	<b>48e</b>	-84.4	-85.8	-127.9	168.4	7.6	2.2	75.2	71.7	61.0	15.3/16.8	257.9 / 262.0	223.8
	<b>48f</b>	-84.5	-85.9	-128.9	167.9	7.6	3.1	75.5	71.7	61.0	12.2	258.4 / 264.5	228.7
Diastereomer 1													
	<b>48f</b>	-84.6	-86.3	-134.1	167.5	7.6	3.1	75.2	71.7	61.0	15.3	258.9 / 264.0	229.9
Diastereomer 2													

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  $\text{F}_{A/B} = \text{OCF}_2\text{H}$ ;  $\text{F}_X = \text{CFOCF}_2\text{H}$ .

**Tabelle 9-34**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane (Fortsetzung)<sup>a</sup>

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F}_A)$	$\delta(^{19}\text{F}_B)$	$\delta(^{19}\text{F}_X)$	$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	$^4J(\text{F}_A\text{F}_X)$	$^4J(\text{F}_B\text{F}_X)$	$^2J(\text{F}_A\text{H})$	$^2J(\text{F}_B\text{H})$	$^3J(\text{F}_X\text{H})$	$^1J(\text{CF}_{A/B})$	$^1J(\text{CF}_X)$	$^2J(\text{CF}_X)$	
	<b>51a</b>	-82.1	-	-95.8	-	3.4	-	74.0	-	<i>b</i>	251.3	<i>c</i>	23.4
	<b>51b</b>	-82.6	-	-97.7	-	3.3	-	74.1	-	18.3	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
	<b>51c</b>	-80.3	-84.2	-101.1	175.7	2.7	4.7	71.6	75.9	18.6	248.0 / 253.0	<i>c</i>	22.5 / 30.0
	<b>51d</b>	-80.4	-84.5	-106.1	174.2	4.6	5.3	74.0	69.4	18.7	257.4 / 260.4	<i>c</i>	27.5
	<b>51e</b>	-80.6	-	-119.6	-	3.5	-	73.3	-	15.3	248.2	238.2	24.6
	<b>51f</b>	-80.0	-	-110.4	-	3.1	-	73.2	-	-	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
	<b>51g</b>	-82.6	-	-101.2	-	5.5	-	71.6	-	-	252.6	230.9	28.5

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  $\text{F}_{A/B} = \text{OCF}_2\text{H}$ ;  $\text{F}_X = \text{CFOCF}_2\text{H}$ .

<sup>b</sup> Signal für  $\text{F}_X$  ist sehr breit, daher keine Kopplungen auflösbar.

<sup>c</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-35**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane <sup>a</sup>

	<b>48a</b>		<b>48b</b>		<b>48c</b>		<b>48d</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})^d$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})^e$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	115.5 d,d	6.30 d,d	115.8 d,d	6.20 d,d	115.4 d,d	6.34 d,d	115.4 d,d	6.34 d,d
b	107.4 d,d,d	5.63 d,d,d	109.5 d,d,d	5.30 d,d,d	106.6 d,d,d	5.68 d,d,d	106.7 d,d,d	5.67 d,d,d
c	27.3 d	1.8 m	32.4 d	1.91 d,sept	35.9 d	1.8 m	33.7 d	1.8 m
c'	-	1.8 m	-	-	-	1.8 m	-	1.8 m
d	6.8 d	0.98	15.8 d	0.90 d	16.2 d	1.46 d,d,q	24.8 d	1.4 m
e	-	-	-	-	13.4	0.95 t	22.2	1.4 m
f	-	-	-	-	-	-	13.8	0.9 t

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

d Dublett; t Triplet; q Quartett; sept Septett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c) \approx ^3J(\text{H}_b\text{H}_{c'})$  5.0;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d) \approx ^3J(\text{H}_{c'}\text{H}_d)$  7.6;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  257.4/263.5;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b)$  223.8;

$^2J(\text{C}_b\text{F}_a)$  4.1/5.1;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  22.4 Hz;  $^3J(\text{C}_d\text{F})$  6.1 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c)$  4.7;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d)$  7.1;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  257.9/263.0;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b)$  227.9;  $^3J(\text{C}_b\text{F}_a)$  4.1/5.1;

$^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  20.4;  $^3J(\text{C}_d\text{F})$  4.1 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c) \approx ^3J(\text{H}_b\text{H}_{c'})$  5.1;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d) \approx ^3J(\text{H}_{c'}\text{H}_d)$  7.6;  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  7.4;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  256.9/263.0;

$^1J(\text{C}_b\text{F}_b)$  223.8;  $^3J(\text{C}_b\text{F}_a)$  4.1/5.1;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  21.4;  $^3J(\text{C}_d\text{F})$  5.1 Hz.

<sup>e</sup>  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c) \approx ^3J(\text{H}_b\text{H}_{c'})$  5.3;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_f)$  6.8;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  257.4/262.5;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b)$  223.8;

$^3J(\text{C}_b\text{F}_a)$  4.1/5.1;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  21.4;  $^3J(\text{C}_d\text{F})$  5.1 Hz.

**Tabelle 9-36**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane (Fortsetzung)<sup>a</sup>

Zuor.	<b>48e</b>		<b>48f</b>		<b>48f</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})^d$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	115.5 d,d	6.36 d,d	115.5 d,d	6.33 d,d	115.3 d,d	6.29 d,d
b	105.9 d,d,d	5.69 d,d,d	108.1 d,d,d	5.71 d,d	107.9 d,d,d	5.74 d,d
c	35.5 d	2.2 m	43.7 d	3.17 d,d,q	43.4 d	3.17 d,d,q
c'	-	2.2 m	-	-	-	-
d	29.0 d	2.78 d,d	14.6 d	1.34 d	14.3 d	1.39 d
e	139.9	-	139.1 d	-	139.3 d	-
f	128.3		128.2		128.2	
g	128.6	7.2-7.4 m	128.5	7.2-7.4 m	128.5	7.2-7.4 m
h	126.4		127.4		127.3	

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

d Dublett; t Triplet; q Quartett; m Multiplett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c) \approx ^3J(\text{H}_b\text{H}_{c'}) 5.1$ ;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d) \approx ^3J(\text{H}_c\text{H}_d) 7.8$ ;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a) 257.9/263.0$ ;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b) 223.8$ ; $^3J(\text{C}_b\text{F}_a) 4.1/5.1$ ;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b) 21.4$  Hz;  $^3J(\text{C}_d\text{F}) 5.1$  Hz.<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c) 4.9$ ;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d) 5.9$ ;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a) 258.4/264.5$ ;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b) 228.7$ ;  $^3J(\text{C}_b\text{F}_a) 4.1/4.1$ ; $^2J(\text{C}_c\text{F}_b) 20.4$ ;  $^3J(\text{C}_d\text{F}) 4.1$ ;  $^3J(\text{C}_e\text{F}) 4.1$  Hz.<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_b\text{H}_c) 4.5$ ;  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d) 5.9$ ;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a) 258.9/264.0$ ;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b) 229.9$ ;  $^3J(\text{C}_b\text{F}_a) 4.1/4.1$ ; $^2J(\text{C}_c\text{F}_b) 20.4$ ;  $^3J(\text{C}_d\text{F}) 5.1$ ;  $^3J(\text{C}_e\text{F}) 3.1$  Hz.

**Tabelle 9-37**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane (Fortsetzung) <sup>a</sup>

	<b>51a</b>		<b>51c</b>		<b>51d</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})^d$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	113.9 t,d	6.48 t	114.1 d,d,d	6.46 d,d	117.3 d,d,d	5.87 d,d
b	<i>e</i>	-	<i>e</i>	-	<i>e</i>	-
c	34.9 d		47.3 d	1.6-2.2 m	-	-
d	22.4 d	1.2-2.4 m	<i>e</i>	1.6-2.2 m	-	-
e	24.9		22.4	0.89 d	-	-
f	-	-	24.1 d	1.57 d	28.1 d	1.78 d

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

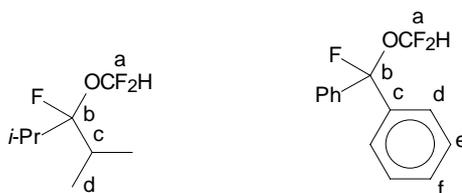
d Dublett; t Triplett; q Quartett; sept Septett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  251.3;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  23.4 Hz;  $^3J(\text{C}_a\text{F}_b)$  5.1;  $^3J(\text{C}_d\text{F}_b)$  5.1 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_d\text{H}_e)$  6.5;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  248.0/253.0;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  22.4 Hz;  $^2J(\text{C}_f\text{F}_b)$  29.8;  $^3J(\text{C}_a\text{F}_b)$  5.9 Hz.

<sup>d</sup>  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  257.4/260.4;  $^2J(\text{C}_f\text{F}_b)$  27.5;  $^3J(\text{C}_a\text{F}_b)$  3.1 Hz.

<sup>e</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-38**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkane (Fortsetzung) <sup>a</sup>

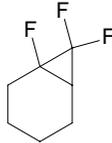
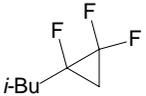
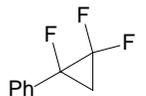
Zuordnung	<b>51e</b>		<b>51g</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$
a	113.5 t	6.33 t	115.2 d,t	6.39 t
b	127.8 d,t	-	113.6 d,t	-
c	33.3 d	2.00 d, sept	138.2 d	-
d	15.7 d	0.86 d	126.0 d	
e	-	-	128.6	7.4-7.9 m
f	-	-	129.7	

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
d Dublett; t Triplett; q Quartett; sept Septett; m Multiplett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_c\text{H}_d)$  7.2;  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  248.2;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b)$  238.2;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  24.6;  $^3J(\text{C}_b\text{F}_a)$  2.5;  $^3J(\text{C}_d\text{F}_b)$  6.4 Hz.

<sup>c</sup>  $^1J(\text{C}_a\text{F}_a)$  253.0;  $^1J(\text{C}_b\text{F}_b)$  231.4;  $^2J(\text{C}_c\text{F}_b)$  28.5;  $^3J(\text{C}_a\text{F}_b)$  3.1;  $^3J(\text{C}_b\text{F}_a)$  3.1;  $^3J(\text{C}_d\text{F}_b)$  6.1 Hz.

**Tabelle 9-39**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der Trifluorocyclopropane <sup>a</sup>

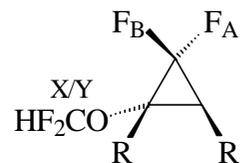
Verbindung	$\delta(^{19}\text{F}_A)$	$\delta(^{19}\text{F}_B)$	$\delta(^{19}\text{F}_X)$	$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	$^3J(\text{F}_A\text{F}_X)$	$^3J(\text{F}_B\text{F}_X)$	$^3J(\text{F}_A\text{H}_{cis})$	$^3J(\text{F}_B\text{H}_{cis})$	$^3J(\text{F}_X\text{H})$	$^1J(\text{CF}_{A/B})$	$^1J(\text{CF}_X)$
 <b>54a</b>	-140.8	-148.5	-181.9	170.3	2.3	8.4	17.5	$\approx 0$	25.8	<i>b</i>	<i>b</i>
 <b>54c</b>	-137.2	-145.6	-192.6	168.5	12.7	$\approx 0$	14.4	17.4	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
 <b>54d</b>	-137.2	-142.3	-181.1	166.3	9.2	3.8	14.9	16.8	24.7 / 12.3	288.4 / 249.5	<i>b</i>

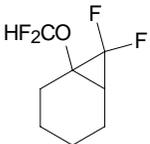
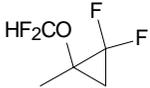
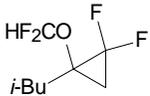
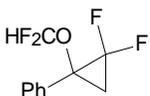
<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Kopplungskonstanten in Hz; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  $\text{F}_{A/B} = \text{CF}_2$ ;  $\text{F}_X = \text{CF}$ .

<sup>b</sup> Nicht beobachtet.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{F}_X\text{CH}_2i\text{Pr})$  12.9; im Dreiring:  $^3J(\text{F}_X\text{H})_{cis}$  25.9;  $^3J(\text{F}_X\text{H})_{trans}$  19.5 Hz.

**Tabelle 9-40**  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der (2,2-Difluor-1-(difluormethoxy)cyclopropyl)alkane <sup>a</sup>



Verbindung	$\delta(^{19}\text{F}_A)$	$\delta(^{19}\text{F}_B)$	$\delta(^{19}\text{F}_X)$	$\delta(^{19}\text{F}_Y)$	$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	$^3J(\text{F}_X\text{F}_Y)$	$J(\text{F}_A\text{F}_X)$	$J(\text{F}_A\text{F}_Y)$	$^2J(\text{F}_X\text{H})$	$^2J(\text{F}_Y\text{H})$	$^3J(\text{F}_A\text{H}_{cis})$	$^3J(\text{F}_B\text{H}_{cis})$
 <b>53a</b>	-138.2	-146.1	-79.8	-80.7	164.0	168.6	5.3	2.3	77.1	72.5	17.5	-
 <b>53b</b>	-139.0	-142.9	-80.8	-81.4	163.0	176.6	4.4	2.1	75.2	70.8	14.7	14.8
 <b>53c</b>	-136.6	-142.9	-80.6	-81.4	162.3	168.9	4.2	2.5	74.6	72.9	13.0	15.7
 <b>53d</b>	-140.7	-135.0	-82.2	-83.0	159.8	169.4	3.1	1.5	76.3	72.5	14.6	13.9

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Kopplungskonstanten in Hz; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K.

## 9.10 Produkte der Thioketonen

Die im folgenden aufgelisteten Daten wurden bei einer Temperatur von 298 K mit  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel bestimmt. Die chemischen Verschiebungen sind referenziert auf TMS bzw.  $\text{CFCl}_3$  (ext.).

### 2,2-Difluor-4,4,6,6-tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan-5-on 59

$\delta^{19}\text{F}$ : -142.7 ppm

$\delta^1\text{H}$ : 3.8 ppm ( $\text{H}_d$ ;  $\text{H}_e$ )

6.5 – 7.5 ppm ( $\text{H}_d$ ;  $\text{H}_e$ )

$\delta^{13}\text{C}$ : 47.1 ppm ( $\text{C}_e$ ;  $\text{C}_f$ );  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz

55.2 ppm ( $\text{C}_g$ )

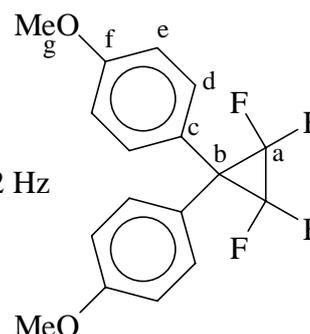
106.7 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  309.9 Hz;  $^2J(\text{CF})$  11.2 Hz

111.5 ppm ( $\text{C}_e$ )

124.5 ppm ( $\text{C}_c$ )

130.0 ppm ( $\text{C}_d$ )

159.5 ppm ( $\text{C}_f$ )



### 2,2-Difluor-4,4,6,6-tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan-5-on 56c [126]

$\delta^{19}\text{F}$ : -95.0 ppm (breit)

$\delta^1\text{H}$ : 1.4 ppm ( $\text{H}_e$ ;  $\text{H}_f$ )

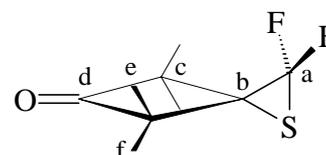
$\delta^{13}\text{C}$ : 20.3; 22.9 ppm ( $\text{C}_e$ ;  $\text{C}_f$ )

61.8 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  9.2 Hz

62.2 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^3J(\text{CF})$  3.6 Hz

120.0 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  307.7 Hz

216.5 ppm ( $\text{C}_d$ )



### 2,2-Difluor-4,4,6,6-tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan-5-thion 56d [126]

$\delta^{19}\text{F}$ : -95.0 ppm (breit)

$\delta^1\text{H}$ : 1.5 ppm ( $\text{H}_e$ ;  $\text{H}_f$ )

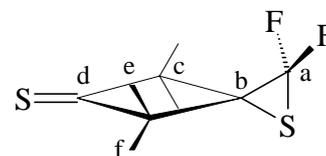
$\delta^{13}\text{C}$ : 24.1; 26.8 ppm ( $\text{C}_e$ ;  $\text{C}_f$ )

64.6 ppm ( $\text{C}_c$ );  $^3J(\text{CF})$  3.1 Hz

65.0 ppm ( $\text{C}_b$ );  $^2J(\text{CF})$  9.7 Hz

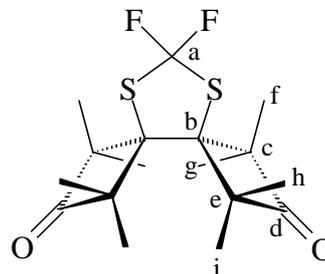
121.0 ppm ( $\text{C}_a$ );  $^1J(\text{CF})$  307.7 Hz

270.0 ppm ( $\text{C}_d$ )

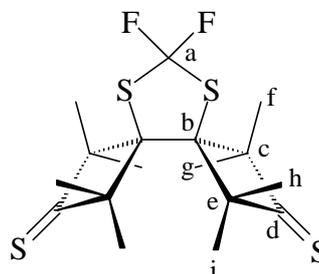


**10,10-Difluor-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-9,11-dithiadispiro[3.0.3.3]undecan-2,7-dion 60a**

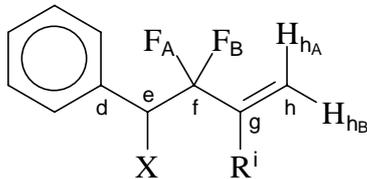
- $\delta(^{19}\text{F})$ : -47.4 ppm  
 $\delta(^1\text{H})$ : 1.38 ppm ( $\text{H}_g$ )  
 1.55 ppm ( $\text{H}_f$ )  
 1.57 ppm ( $\text{H}_i$ )  
 1.70 ppm ( $\text{H}_h$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 23.6 ppm ( $\text{C}_i$ )  
 25.9 ppm ( $\text{C}_g$ )  
 29.2 ppm ( $\text{C}_f$ )  
 23.3 ppm ( $\text{C}_h$ ); t;  $J(\text{C}_h\text{F})$  1.8 Hz  
 63.1 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 68.7 ppm ( $\text{C}_e$ ); t;  $J(\text{C}_e\text{F})$  1.5 Hz  
 82.2 ppm ( $\text{C}_b$ )  
 140.6 ppm ( $\text{C}_a$ ); t;  $^1J(\text{CF})$  291.4 Hz  
 218.4 ppm ( $\text{C}_d$ )

**10,10-Difluor-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-9,11-dithiadispiro[3.0.3.3]undecan-2,7-dithion 60b**

- $\delta(^{19}\text{F})$ : -47.7 ppm  
 $\delta(^1\text{H})$ : 1.60 ppm ( $\text{H}_g$ )  
 1.61 ppm ( $\text{H}_f$ )  
 1.80 ppm ( $\text{H}_i$ )  
 1.81 ppm ( $\text{H}_h$ )  
 $\delta(^{13}\text{C})$ : 27.5 ppm ( $\text{C}_i$ )  
 29.9 ppm ( $\text{C}_g$ )  
 33.4 ppm ( $\text{C}_f$ )  
 34.7 ppm ( $\text{C}_h$ ); t;  $J(\text{C}_h\text{F})$  2.0 Hz  
 67.1 ppm ( $\text{C}_c$ )  
 71.7 ppm ( $\text{C}_e$ ); t;  $J(\text{C}_e\text{F})$  1.5 Hz  
 86.2 ppm ( $\text{C}_b$ )  
 140.2 ppm ( $\text{C}_a$ ); t;  $^1J(\text{CF})$  291.4 Hz  
 278.0 ppm ( $\text{C}_d$ )

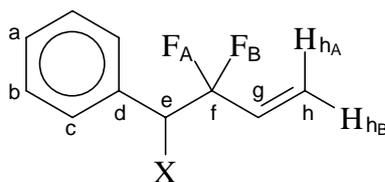


## 9.11 Produkte der Ringöffnung

Tabelle 9-41  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der 3,3-Difluor-4-halogen-4-phenyl-1-butene <sup>a</sup>


	<b>61a</b>	<b>61b</b>	<b>61c</b>	<b>66a</b>	<b>66b</b>
R=	H	H	H	Ph	Ph
X =	Cl	Br	I	Cl	I
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-104.0	-100.9	-97.0	-105.8	-101.9
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-102.0	-100.0	-92.5	-105.4	-89.2
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	242.6	241.0	237.5	241.4	235.1
$^1J(\text{C}_f\text{F}_A)$	245.8	245.1	244.7	248.2	245.7
$^1J(\text{C}_f\text{F}_B)$	246.2	245.1	245.2	249.2	248.7
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	30.5 / 31.5	29.5 / 30.5	28.2 / 30.7	30.5	27.5 / 31.5
$^2J(\text{C}_g\text{F})$	25.9	26.5	27.0	23.4 / 24.4	22.4 / 25.4
$^3J(\text{C}_d\text{F})$	$\approx 0$	$\approx 0$	4.6	$\approx 0$	$\approx 0$
$^3J(\text{C}_h\text{F})$	9.2	8.8	8.7	8.1	7.1 / 8.1
$^3J(\text{C}_i\text{F})$	-	-	-	3.1	3.1
$^3J(\text{H}_e\text{F}_A)$	10.4	12.9	18.3	12.3	21.5
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)$	10.4	10.3	8.4	11.7	7.8
$^3J(\text{H}_g\text{F}_A)$	11.0	10.3	10.9	-	-
$^3J(\text{H}_g\text{F}_B)$	11.4	12.9	17.3	-	-
$^4J(\text{H}_{h_B}\text{F}_A)$	2.1	$\approx 0$	2.1	$\approx 0$	$\approx 0$
$^4J(\text{H}_{h_B}\text{F}_B)$	2.4	$\approx 0$	2.1	$\approx 0$	$\approx 0$

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K.

**Tabelle 9-42**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 3,3-Difluor-4-halogen-4-phenylbutene <sup>a</sup>

X =	<b>61a</b> Cl		<b>61b</b> Br		<b>61c</b> I		
	Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$
a		128.4		128.5		128.9	
b		127.7	7.2-7.4 m	128.6	7.2-7.5 m	128.6	7.2-7.5 m
c		129.3		129.5		129.5	
d		131.7	-	134.8	-	137.0 d	-
e		63.2 d,d	5.0 d,d	53.5 d,d	5.0 d,d	31.3 d,d	5.2 d,d
f		118.2 d,d	-	117.7 d,d	-	118.0 d,d	-
g		129.5 d,d	5.9 <sup>e</sup>	129.9 d,d	5.9 <sup>e</sup>	129.5 d,d	5.9 <sup>e</sup>
h		122.1 d,d	-	121.8 d,d	-	121.5 d,d	-
h <sub>A</sub>		-	5.6 <sup>e</sup>	-	5.7 <sup>e</sup>	-	5.7 <sup>e</sup>
h <sub>B</sub>		-	5.5 <sup>e</sup>	-	5.5 <sup>e</sup>	-	5.4 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;

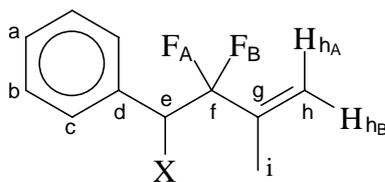
d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^3J(\text{H}_g\text{H}_{h_A})$  17.2;  $^3J(\text{H}_g\text{H}_{h_B})$  11.0;  $^2J(\text{H}_{h_A}\text{H}_{h_B}) \approx 0$  Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_g\text{H}_{h_A})$  17.4;  $^3J(\text{H}_g\text{H}_{h_B})$  11.0;  $^2J(\text{H}_{h_A}\text{H}_{h_B}) \approx 0$  Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_g\text{H}_{h_A})$  17.2;  $^3J(\text{H}_g\text{H}_{h_B})$  11.0;  $^2J(\text{H}_{h_A}\text{H}_{h_B}) \approx 0$  Hz.

<sup>e</sup> Die Protonen g, h<sub>A</sub> und h<sub>B</sub> bilden zusammen mit den Fluoratomen ein ABMXY-Spinsystem.

**Tabelle 9-43**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 3,3-Difluor-4-halogen-2-methyl-4-phenylbutene<sup>a</sup>

X =	Cl <b>66a</b>		I <b>66b</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$
Zuor.				
a	127.6		128.0	
b	128.8	7.2-7.4 m	127.8	7.0-7.2 m
c	129.1		128.6	
d	134.4	-	136.4	-
e	62.0 d,d	5.1 d,d	30.1 d,d	5.1 d,d
f	118.2 d,d	-	118.8 d,d	-
g	138.0 d,d	-	136.3 d,d	-
h	118.3 d,d	-	117.3 d,d	-
h <sub>A</sub>	-	5.3 <sup>b</sup>	-	5.0 <sup>b</sup>
h <sub>B</sub>	-	5.2 <sup>b</sup>	-	4.8 <sup>b</sup>
i	17.8 d,d	1.7 d,d	16.9 d,d	1.4 s

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K;  
d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup> Die Protonen h<sub>A</sub> und h<sub>B</sub> bilden zusammen mit den Fluor-Atomen ein ABXY-Spinsystem mit  $^2J(\text{H}_{h_A}\text{H}_{h_B}) \approx 0$  Hz.

**Tabelle 9-44** NMR-Daten der 1-Chlor-2-fluor-2-butene<sup>a</sup>

Zuor.	<b>62a</b>		<b>62b</b>		<b>65</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})^d$	$\delta(^1\text{H})^d$
a	128.4		128.3		-	-
b	129.1	7.2-7.5 m	129.1	7.2-7.5 m	-	-
c	128.6		128.7		-	-
d	131.8 d	-	131.7 d	-	<i>e</i>	1.8 d
e	58.5 d	5.9 d	58.8 d	5.8 d,d	<i>e</i>	4.7 d,q
f	152.7 d	-	154.5 d		<i>e</i>	<i>e</i>
g	111.8 d	4.6 d,d,d	110.3 d	4.6 d,d,d	<i>e</i>	<i>e</i>
h	43.3 d	4.0 d,d	56.2 d	4.3 d,d	<i>e</i>	<i>e</i>
h'	-	3.8 d,d	-	4.2 d,d	-	<i>e</i>

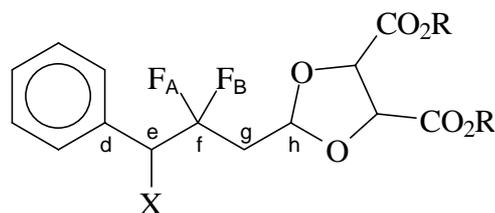
<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K;  
d Dublett; q Quartett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -122.7 ppm; <sup>3</sup>*J*(C<sub>d</sub>F) 3.1; <sup>2</sup>*J*(C<sub>e</sub>F) 28.5; <sup>1</sup>*J*(C<sub>f</sub>F) 266.5; <sup>2</sup>*J*(C<sub>g</sub>F) 7.1; <sup>3</sup>*J*(C<sub>h</sub>F) 2.0;  
<sup>3</sup>*J*(H<sub>e</sub>F) 37.0; <sup>3</sup>*J*(H<sub>g</sub>F<sub>f</sub>) 22.5; <sup>4</sup>*J*(H<sub>h</sub>F<sub>f</sub>) ≈ <sup>4</sup>*J*(H<sub>h</sub>F<sub>f'</sub>) 0.7; <sup>2</sup>*J*(H<sub>h</sub>H<sub>h'</sub>) 11.0; <sup>3</sup>*J*(H<sub>g</sub>H<sub>h</sub>) 10.0;  
<sup>3</sup>*J*(H<sub>g</sub>H<sub>h'</sub>) 5.6 Hz.

<sup>c</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -122.5 ppm; <sup>3</sup>*J*(C<sub>d</sub>F) 3.0; <sup>2</sup>*J*(C<sub>e</sub>F) 28.6; <sup>1</sup>*J*(C<sub>f</sub>F) 266.0; <sup>2</sup>*J*(C<sub>g</sub>F) 8.3; <sup>3</sup>*J*(C<sub>h</sub>F) 2.3;  
<sup>3</sup>*J*(H<sub>e</sub>F) 37.2; <sup>3</sup>*J*(H<sub>g</sub>F<sub>f</sub>) 22.6; <sup>4</sup>*J*(H<sub>h</sub>F<sub>f</sub>) ≈ <sup>4</sup>*J*(H<sub>h</sub>F<sub>f'</sub>) 0.7; <sup>2</sup>*J*(H<sub>h</sub>H<sub>h'</sub>) 11.3; <sup>3</sup>*J*(H<sub>g</sub>H<sub>h</sub>) 10.3;  
<sup>3</sup>*J*(H<sub>g</sub>H<sub>h'</sub>) 6.0 Hz.

<sup>d</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -112.7 ppm; <sup>3</sup>*J*(H<sub>e</sub>F) 18.1; <sup>3</sup>*J*(H<sub>g</sub>F<sub>f</sub>) 31.1; <sup>3</sup>*J*(H<sub>d</sub>H<sub>e</sub>) 6.7 Hz

<sup>e</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-45**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der 2-(2,2-Difluor-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-Derivate<sup>a</sup>

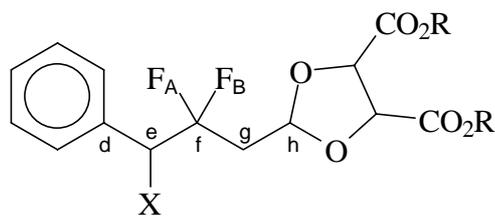
	<b>70a</b>	<b>70a</b>	<b>70b</b>	<b>70b</b>
R =	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr
X =	OH	OH	Br	Br
Prod. <sup>b</sup>	(Haupt.)	(Neben.)	(Haupt.)	(Neben.)
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-105.3	-105.5	-99.3	-100.1
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-105.3	-105.1	-97.6	-97.4
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	<i>c</i>	261.5	250.9	250.4
$^1J(\text{C}_f\text{F}_A)$	251.3	<i>d</i>	248.2	<i>d</i>
$^1J(\text{C}_f\text{F}_B)$	246.2	<i>d</i>	248.2	<i>d</i>
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	28.5 / 27.5	<i>d</i>	26.5 / 27.5	26.5 / 26.5
$^2J(\text{C}_g\text{F})$	22.4	<i>d</i>	23.4 / 24.4	23.4 7 24.4
$^3J(\text{C}_d\text{F})$	$\approx 0$	<i>d</i>	3.1	3.1
$^3J(\text{C}_h\text{F})$	6.1 / 5.1	<i>d</i>	6.1	6.1
$^3J(\text{H}_e\text{F}_A)$	10.7	10.9	14.8	15.1
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)$	10.7	11.2	11.1	11.8
$^3J(\text{H}_{g_A}\text{F}_A)$	16.5	<i>d</i>	18.0	18.4
$^3J(\text{H}_{g_B}\text{F}_A)$	16.5	<i>d</i>	13.4	14.0
$^3J(\text{H}_{g_A}\text{F}_B)$	16.5	16.5	15.0	14.9
$^3J(\text{H}_{g_B}\text{F}_B)$	16.5	16.3	18.0	17.9

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Ref.:  $\text{CFCl}_3$  ext.; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Haupt- bzw. Nebenprodukt bei der Ringöffnungsreaktion.

<sup>c</sup> Die Resonanzen von  $\text{F}_A$  und  $\text{F}_B$  fallen zusammen, daher  $^1J(\text{F}_A\text{F}_B)$  nicht ermittelbar.

<sup>d</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-46**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von 2-(2,2-Difluor-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-Derivate (Fortsetzung)<sup>a</sup>

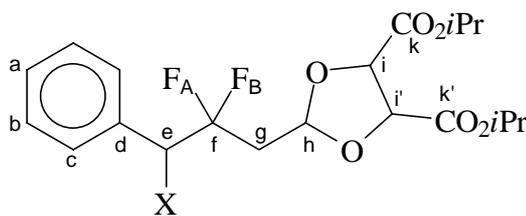
	<b>70c</b>	<b>70c</b>	<b>70d</b>	<b>70d</b>	<b>70e</b>	<b>70e</b>
R =	Me	Me	Et	Et	H	H
X =	I	I	I	I	I	I
Prod. <sup>b</sup>	(Haupt.) <sup>c</sup>	(Neben.) <sup>c</sup>	(Haupt.)	(Neben.)	(Haupt.)	(Neben.)
$\delta(^{19}\text{F}_A)$	-95.4	-95.0	-94.2	-95.0	-94.5	-94.9
$\delta(^{19}\text{F}_B)$	-89.2	-88.9	-88.9	-88.3	-88.9	-88.3
$^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$	243.7	243.7	247.4	246.9	247.0	246.5
$^1J(\text{C}_f\text{F}_A)$	246.2	<i>d</i>	248.2	248.2	247.2	<i>d</i>
$^1J(\text{C}_f\text{F}_B)$	246.2	<i>d</i>	247.2	246.2	247.2	<i>d</i>
$^2J(\text{C}_e\text{F})$	27.5 / 23.4	26.5 / 24.4	27.5 / 25.4	27.5 / 24.4	27.5 / 24.4	<i>d</i>
$^2J(\text{C}_g\text{F})$	23.9	23.9	25.4 / 23.4	25.4 / 23.4	24.4	<i>d</i>
$^3J(\text{C}_d\text{F})$	6.1 / $\approx 0$	5.1 / $\approx 0$	5.1 / $\approx 0$	5.1 / $\approx 0$	5.1 / $\approx 0$	<i>d</i>
$^3J(\text{C}_h\text{F})$	6.1 / 4.1	5.1 / 4.1	6.6 / 4.6	7.1 / 5.1	6.6 / 4.6	<i>d</i>
$^3J(\text{H}_e\text{F}_A)$	21.8	21.7	20.5	21.3	19.9	20.7
$^3J(\text{H}_e\text{F}_B)$	7.9	8.4	8.5	7.7	8.6	7.5
$^3J(\text{H}_{g_A}\text{F}_A)$	12.7	13.0	11.8	12.4	11.7	12.5
$^3J(\text{H}_{g_B}\text{F}_A)$	18.5	17.3	16.8	16.9	17.9	17.3
$^3J(\text{H}_{g_A}\text{F}_B)$	19.5	17.5	17.1	16.9	18.4	17.3
$^3J(\text{H}_{g_B}\text{F}_B)$	16.0	17.5	17.1	16.9	15.9	16.5

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Ref.: TMS ext.; Temp.: 298 K.

<sup>b</sup> Haupt- bzw. Nebenprodukt bei der Ringöffnungsreaktion.

<sup>c</sup> Mit  $\text{CD}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel.

<sup>d</sup> Nicht beobachtet.

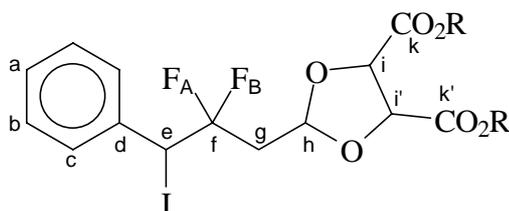
**Tabelle 9-47**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Ringöffnungs-Hauptprodukte der Difluor-cyclopropyl-1,3-dioxolane <sup>a</sup>

Zuor.	OH <b>70a</b>		Br <b>70b</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$
a	128.6		129.2	
b	128.8	7.4-7.6 m	128.6	7.3-7.6 m
c	128.8		129.5	
d	130.4	-	135.1 d	-
e	86.2 d,d	6.0 d,d	52.6 d,d	5.3 d,d
f	118.8 d,d	-	119.7 d,d	-
g	38.3 d,d	-	39.2 d,d	-
g <sub>A</sub>	-	2.6 d,d,d,d	-	2.6 d,d,d,d
g <sub>B</sub>	-	2.4 d,d,d,d	-	2.5 d,d,d,d
h	102.2 d,d	5.6 d,d	102.7 d,d	5.6 d,d
i	77.7	4.72 d	77.5	4.70 d
i'	77.4	4.66 d	77.2	4.64 d
k	168.6	-	168.4	-
k'	168.3	-	168.6	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Ref.: TMS ext.; Temp.: 298 K; d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^2J(\text{H}_{g_A}\text{H}_{g_B})$  15.2;  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.4;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  4.1 Hz.

<sup>c</sup>  $^2J(\text{H}_{g_A}\text{H}_{g_B})$  14.7;  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.6;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.8 Hz.

**Tabelle 9-48**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Ringöffnungs-Hauptprodukte der Difluor-cyclopropyl-1,3-dioxolane (Fortsetzung)<sup>a</sup>

R =	Me <sup>b</sup>		Et		H	
	<b>70c</b>		<b>70d</b>		<b>70e</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	129.5		128.8		128.9	
b	129.3	7.2-7.4 m	128.7	7.2-7.5 m	128.8	7.2-7.5 m
c	129.8		129.4		129.4	
d	138.1 d	-	138.0 d	-	137.3 d	-
e	31.1 d,d	5.5 d,d	30.5 d,d	5.4 d,d	30.5 d,d	5.3 d,d
f	120.7 d,d	-	119.9 d,d	-	119.9 d,d	-
g	38.8 d,d	-	38.5 d,d	-	38.5 d,d	-
g <sub>A</sub>	-	2.4 d,d,d,d	-	2.5 d,d,d,d	-	2.5 d,d,d,d
g <sub>B</sub>	-	2.3 d,d,d,d	-	2.4 d,d,d,d	-	2.4 d,d,d,d
h	102.8 d,d	5.5 d,d	102.8 d,d	5.5 d,d	102.9 d,d	5.5 d,d
i	77.0	4.82 d	77.5	4.71 d	77.3	4.77 d
i'	77.6	4.71 d	77.5	4.65 d	76.8	4.70 d
k	169.9	-	169.0	-	172.1	-
k'	169.9	-	168.8	-	172.1	-

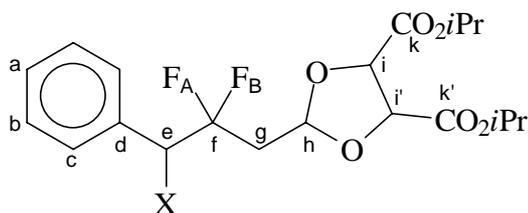
<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K; Ref.: TMS ext.;  
d Dublett; m Multilett.

<sup>b</sup> Mit  $\text{CD}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel.

<sup>c</sup>  $^2J(\text{H}_{g_A}\text{H}_{g_B})$  13.6;  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.8;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.0 Hz.

<sup>d</sup>  $^2J(\text{H}_{g_A}\text{H}_{g_B})$  16.3;  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.3;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.2;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  2.7 Hz.

<sup>e</sup>  $^2J(\text{H}_{g_A}\text{H}_{g_B})$  15.0;  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.4;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.5 Hz.

**Tabelle 9-49**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Ringöffnungs-Nebenprodukte der Difluor-cyclopropyl-1,3-dioxolane <sup>a</sup>

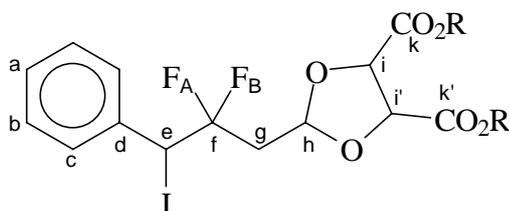
X =	OH <b>70a</b>		Br <b>70b</b>	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$
Zuor.				
a	128.5		129.3	
b	128.7	7.4-7.6 m	128.4	7.3-7.6 m
c	128.8		129.6	
d	130.4	-	135.0 d	-
e	<i>d</i>	6.0 d,d	52.7 d,d	5.2 d,d
f	<i>d</i>	-	<i>d</i>	-
g	<i>d</i>	-	39.1 d,d	-
g <sub>A</sub>	-	2.6 d,d,d	-	<i>d</i>
g <sub>B</sub>	-	2.5 d,d,d	-	<i>d</i>
h	<i>d</i>	5.6 d,d	102.6 d,d	5.56 d,d
i	77.6	4.69 d	77.4	4.70 d
i'	77.5	4.67 d	77.3	4.64 d
k	168.6	-	168.7	-
k'	168.2	-	168.2	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K; Ref.: TMS ext.;  
d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $^2J(\text{H}_{g_A}\text{H}_{g_B})$  15.3;  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.4;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.7 Hz.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.6;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  4.8;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.7 Hz.

<sup>d</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-50**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Ringöffnungs-Nebenprodukte der Difluor-cyclopropyl-1,3-dioxolane (Fortsetzung)<sup>a</sup>

R =	Me <sup>b</sup>		Et		H	
	<b>70c</b>		<b>70d</b>		<b>70e</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^c$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^d$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})^e$
a	129.5		128.8		<i>f</i>	
b	129.3	7.2-7.4 m	128.7	7.2-7.5 m	<i>f</i>	7.2-7.5 m
c	129.8		129.5		<i>f</i>	
d	137.9 d	-	137.3 d	-	-	-
e	31.1 d,d	5.5 d,d	30.5 d,d	<i>f</i>	<i>f</i>	<i>f</i>
f	<i>f</i>	-	119.8 d,d	-	<i>f</i>	-
g	38.9 d,d	-	38.5 d,d	-	<i>f</i>	-
g <sub>A</sub>	-	<i>f</i>	-	<i>f</i>	-	<i>f</i>
g <sub>B</sub>	-	<i>f</i>	-	<i>f</i>	-	<i>f</i>
h	102.6 d,d	5.4 d,d	102.7 d,d	5.5 d,d	102.9 d,d	5.5 d,d
i	77.1	4.79 d	77.2	4.69 d	<i>f</i>	4.74 d
i'	77.5	4.72 d	77.2	4.67 d	<i>f</i>	4.71 d
k	169.8	-	169.1	-	<i>f</i>	-
k'	170.0	-	168.6	-	<i>f</i>	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Lsgm.:  $\text{CDCl}_3$ ; Temp.: 298 K; Ref.: TMS ext.;  
d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup> Mit  $\text{CD}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel.

<sup>c</sup>  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.6;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  4.6;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.4 Hz.

<sup>d</sup>  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.4;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.2;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.8 Hz.

<sup>e</sup>  $^3J(\text{H}_{g_A}\text{H}_h)$  4.6;  $^3J(\text{H}_{g_B}\text{H}_h)$  5.3;  $^3J(\text{H}_i\text{H}_{i'})$  3.7 Hz.

<sup>f</sup> Nicht beobachtet.

**Tabelle 9-51** NMR-Daten der 1,4-Dibrom-2,2-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphtaline *cis*-71 und *trans*-71<sup>a</sup>

Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$
a	46.3 d, d	5.3 d, d, d	47.2 d, d	5.4 d, d, d
b	119.3 d, d	-	119.8 d, d	-
c	38.0 d, d	-	37.3 d, d	-
c <sub>A</sub>	-	3.4 d, d, d, d	-	3.4 d, d, d, d, d
c <sub>B</sub>	-	3.0 d, d, d, d, d	-	2.9 d, d, d, d, d
d	42.3 d, d	5.5 d, d	42.3 d, d	5.7 d, d, d
e	133.7 d	-	133.8 d	-
f	130.8		131.1	
g	129.2	7.1 – 7.8 m	129.5	7.1 – 7.8 m
h	129.8		129.7	
i	130.8 d		130.4 d	
j	132.9 d, d	-	132.7 d, d	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS bzw. CFCl<sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>; Temp.: 298 K; d Dublett; m Multipllett.

<sup>b</sup>  $\delta(^{19}\text{F}_A)$  -95.7;  $\delta(^{19}\text{F}_B)$  -104.9 ppm;  $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$  247.0;  $^2J(\text{H}_{c_A}\text{H}_{c_B})$  14.3;  $^3J(\text{H}_{c_A}\text{H}_d)$  10.0;  $^3J(\text{H}_{c_B}\text{H}_d)$  7.4;  $^4J(\text{H}_a\text{H}_{c_B})$  2.4;  $^3J(\text{H}_a\text{F}_A)$  4.0;  $^3J(\text{H}_a\text{F}_B)$  8.9;  $^3J(\text{H}_{c_A}\text{F}_A)$  1.0;  $^3J(\text{H}_{c_A}\text{F}_B)$  35.1;  $^3J(\text{H}_{c_B}\text{F}_A)$  9.2;  $^3J(\text{H}_{c_B}\text{F}_B)$  7.0;  $^1J(\text{C}_b\text{F})$  245.0 / 247.6;  $^2J(\text{C}_a\text{F})$  25.7 / 34.9;  $^2J(\text{C}_c\text{F})$  23.3;  $^3J(\text{C}_d\text{F})$  8.1 / 9.4;  $^3J(\text{C}_j\text{F})$  5.2;  $^4J(\text{C}_e\text{F})$  1.3;  $^4J(\text{C}_i\text{F})$  1.3 Hz.

<sup>c</sup>  $\delta(^{19}\text{F}_A)$  -96.8;  $\delta(^{19}\text{F}_B)$  -99.5 ppm;  $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$  246.6;  $^2J(\text{H}_{c_A}\text{H}_{c_B})$  15.6;  $^3J(\text{H}_{c_A}\text{H}_d)$  6.4;  $^3J(\text{H}_{c_B}\text{H}_d)$  3.5;  $^4J(\text{H}_a\text{H}_{c_B})$  1.8;  $^3J(\text{H}_a\text{F}_A)$  6.3;  $^3J(\text{H}_a\text{F}_B)$  8.7;  $^3J(\text{H}_{c_A}\text{F}_A)$  3.1;  $^3J(\text{H}_{c_A}\text{F}_B)$  28.1;  $^3J(\text{H}_{c_B}\text{F}_A)$  12.0;  $^3J(\text{H}_{c_B}\text{F}_B)$  6.2;  $^4J(\text{H}_d\text{F}_A)$  3.1;  $^1J(\text{C}_b\text{F})$  239.4 / 252.9;  $^2J(\text{C}_a\text{F})$  25.5 / 34.2;  $^2J(\text{C}_c\text{F})$  22.2 / 25.3;  $^3J(\text{C}_d\text{F})$  9.2;  $^3J(\text{C}_j\text{F})$  1.7 / 3.9;  $^4J(\text{C}_e\text{F})$  1.3;  $^4J(\text{C}_i\text{F})$  1.7 Hz.

**Tabelle 9-52** NMR-Daten von 2,2-Difluor-1-iod-1,3-diphenylpropan **75** und 2,2-Difluor-1,3-diphenylpropan **76**<sup>a</sup>

		<b>75</b>		<b>76</b>	
Zuor.	$\delta(^{13}\text{C})^b$	$\delta(^1\text{H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^c$	
a	30.1 d, d	5.06 d, d	42.4 t	3.10 t	
b	120.9 d, d	-	<i>d</i>	-	
c	40.3 d, d	3.35 d, d, d	-	-	
c'	-	3.14 d, d, d	-	-	

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in ppm; Ref.: TMS bzw. CFC<sub>3</sub> ext.; Lsgm.: CDCl<sub>3</sub>;

Temp.: 298 K; s Singulett; d Dublett; t Triplett.

<sup>b</sup>  $\delta(^{19}\text{F}_A)$  -95.2;  $\delta(^{19}\text{F}_B)$  -88.8 ppm;  $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$  242.2;  $^2J(\text{H}_c\text{H}_{c'})$  14.5;  $^3J(\text{H}_a\text{F}_A)$  19.2; $^3J(\text{H}_a\text{F}_B)$  9.2;  $^3J(\text{H}_c\text{F}_A) \approx ^3J(\text{H}_c'\text{F}_A)$  12.6;  $^3J(\text{H}_c\text{F}_B) \approx ^3J(\text{H}_c'\text{F}_B)$  17.0;  $^1J(\text{C}_b\text{F})$  247.2 / 248.2; $^2J(\text{C}_a\text{F})$  25.4 / 27.5;  $^2J(\text{C}_c\text{F})$  24.4 / 26.5 Hz.<sup>c</sup>  $\delta(^{19}\text{F})$  -95.1 ppm;  $^3J(\text{H}_a\text{F})$  16.6;  $^2J(\text{C}_a\text{F})$  25.4 Hz.<sup>d</sup> Nicht beobachtet.

# Kapitel 10

## Experimenteller Teil

### 10.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Charakterisierungen

Alle Arbeiten wurden unter einer Stickstoffschutzgas-Atmosphäre oder an einer Standard-hochvakuumapparatur durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung anhand der üblichen Standardmethoden [157, 158] getrocknet. Kleinere Mengen an leichtflüchtigen Substanzen wurden nach dem idealen Gasgesetz über den Druck bestimmt.

Die Charakterisierung der Substanzen erfolgte mit folgenden Geräten:

<sup>1</sup> H-NMR-Spektren:	Varian EM 390	Messfrequenz	90.00 MHz
	Bruker AC 250	Messfrequenz	250.13 MHz
	Bruker ARX400	Messfrequenz	400.13 MHz
<sup>13</sup> C-NMR-Spektren:	Bruker AC 250	Messfrequenz	62.90 MHz
	Bruker ARX400	Messfrequenz	100.63 MHz
<sup>19</sup> F-NMR-Spektren:	Varian EM 390	Messfrequenz	84.67 MHz
	Bruker AC 250	Messfrequenz	235.36 MHz
	Bruker ARX400	Messfrequenz	376.50 MHz
<sup>113</sup> Cd-NMR-Spektren:	Bruker AC 250	Messfrequenz	55.51 MHz
Massenspektren:	Varian MAT 311 A, 70 eV Ionisierungsenergie		
Elementaranalyse:	C, H, Perkin Elmer 240B		
	C, H, S, N, elementar Analysensysteme GmbH vario EL		
	C, H, F, Fa. Beller Theaterstraße 23, 37004 Göttingen		
Drehwerte:	Perkin Elmer Polarimeter 241		
IR-Spektren:	Bruker IFS 25 im Bereich von 400 cm <sup>-1</sup> bis 4000 cm <sup>-1</sup>		
Druckmessung:	MKS Baratron 315 BHS		

## 10.2 Darstellung von Bis(trifluormethyl)cadmium

Diethylcadmium wurde aus Cadmiumiodid und Ethylmagnesiumiodid [159], Trifluoriodmethan aus Silber(I)-trifluoacetat und Iod [160] dargestellt.

Auf eine Lösung aus 11.9 g (70.0 mmol) Diethylcadmium in 20 ml Chloroform werden 31.5 g (161.0 mmol) Trifluoriodmethan kondensiert und eine Stunde bei  $-50^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei die Temperatur langsam auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gesteigert wird. Nachdem das Gemisch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten wurde, werden die flüchtigen Bestandteile bei  $-20^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum abkondensiert. Es werden 17.5 g (70.0 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  erhalten.

Zur Darstellung einer  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Suspension wird eine genaue Menge von ca. 60 ml des entsprechenden Lösungsmittels aufkondensiert und das Gemisch zur Homogenisierung mindestens 30 Minuten bei  $-30^{\circ}\text{C}$  intensiv gerührt.

## 10.3 Difluorcyclopropanierung einfacher Alkene und Alkine

### *Darstellung der 1-Cyclohexen-1,2- und cis-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureester*

Eine Lösung aus 0.15 mol Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid und 0.25 g *p*-Toluolsulfonsäure in 60 ml des entsprechenden Alkohols wird 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 30 ml Toluol zugesetzt und ein Azeotrop aus Alkohol, Wasser und Toluol langsam abdestilliert (ca. 5 Stunden). Nach Zusatz von weiteren 60 ml Alkohol werden weitere 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschließend 30 ml Toluol zugesetzt und erneut das Azeotrop langsam abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in 40 ml Diethylether aufgenommen und solange mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert bis die wässrige Phase alkalisch bleibt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt im Vakuum destilliert. (0.14 mol; 90% d. Th.)

### *Durchführung der quantitativen Untersuchungen zur Difluorcyclopropanierung*

1.0 mmol des Alkens oder Alkines werden auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 1.2 mmol  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ , suspendiert in 1.0 ml  $\text{CDCl}_3$  versetzt. Dabei werden Edukte, welche bei  $-30^{\circ}\text{C}$  als Feststoffe vorliegen, vor dem Abkühlen in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Gebildetes Cadmiumfluorid wird abzentrifugiert und die Reaktionslösung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

### *Allgemeine Vorschrift zur Difluorcyclopropanierung von Alkenen und Alkinen*

Das Edukt wird wahlweise in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol oder Decahydronaphthalin gelöst, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit der 1-5 fachen molaren Menge (je nach Alken) einer  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Suspension versetzt und langsam (1-2 Stunden) auf Raumtemperatur erwärmt. Im Falle der *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure- und *trans*-3-Hexendisäurediester wird bis zur vollständigen Zersetzung des Bis(trifluormethyl)cadmiums bei Raumtemperatur nachgerührt (ca. 24 Stunden). Gebildetes Cadmiumfluorid wird abfiltriert oder abzentrifugiert und das Produkt, falls erforderlich, durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Dazu werden bei leichtflüchtigen Difluorcyclopropanen und -propenen, welche mit Decahydronaphthalin als Lösungsmittel dargestellt werden, die Kühlfallen auf  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $-196^{\circ}\text{C}$  gekühlt.

Elementaranalysen exp. (ber.):

**7a:** C 56.23 % (56.52 %); H 6.83 % (6.57 %)

**7c:** C 70.73 % (70.94 %); H 8.50 % (8.66 %)

Massenspektren (EI, 70 eV):

7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan **1b**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
132	3.8	M = C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	57	100.0	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
111	12.3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> F	55	75.3	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
97	23.5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> F	43	68.7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
84	27.8	M - CF <sub>2</sub>	41	68.9	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
83	48.1	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> F	39	16.5	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
69	74.7	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>			

3,3-Difluor-2-methyl-1-cyclopropencarbonsäureethylester **2d**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
162	<i>a</i>	M = C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77	5.2	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub>
161	1.3	M - H	64	5.4	C <sub>2</sub> HF <sub>2</sub>
143	8.5	M - F	51	11.4	HCF <sub>2</sub>
133	10.7	M - Et	45	4.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
117	25.3	M - OEt	39	100.0	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
89	79.5	M - CO <sub>2</sub> Et			

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

(1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäurediethylester **7a**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
276	14.9	M = C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	129	67.5	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub>
248	1.2	M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	128	27.8	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub>
231	54.7	M - OEt	109	100.0	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F
203	12.3	M - CO <sub>2</sub> Et	79	55.5	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>
202	10.7	M - CO <sub>2</sub> Et - H	51	13.3	CF <sub>2</sub> H
168	3.4	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	39	16.4	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
152	4.1	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> -CO <sub>2</sub> Et			

(1*rH*, 3*tH*, 4*t*, 6*cH*)-8,8-Difluor-1,4,4-trimethyltricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan **7c**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
187	1.2	M = C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	83	36.0	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> F
181	1.7	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>2</sub>	69	62.4	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
168	8.2	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	57	100.0	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
155	6.6	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub>	55	54.2	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
141	6.3	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub>	43	70.5	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
137	3.8	M – CF <sub>2</sub>	41	64.1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
111	9.2	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> F	39	11.2	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
97	16.4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> F			

Darstellung von (1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure **7f**

Ein Gemisch aus 400 mg (1.45 mmol) 7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure-diethylester und 0.5 g (8.9 mmol) Kaliumhydroxid in 14 ml Methanol sowie 3 ml THF wird für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird mit 2 M Salzsäure angesäuert und zweimal mit jeweils 10 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat werden die vereinigten organischen Phasen im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand (303 mg; 95 %) aus Aceton/Chloroform fraktioniert kristallisiert. Es werden 191 mg (62 %) (1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure (farblose Kristalle) erhalten.

Elementaranalyse exp. (ber.): C 48.97 % (49.10 %); H 4.39 % (4.58 %)

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
220	9.1	M = C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	109	90.0	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F
202	46.7	M – H <sub>2</sub> O	79	88.2	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>
174	54.7	M – CO <sub>2</sub> H – H	51	25.3	CF <sub>2</sub> H
129	100.0	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub>	39	50.8	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
128	29.9	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub>			

Kristalldaten von (1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure:

---

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
M	220.17
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
<i>a</i> [pm]	705.80(10)
<i>b</i> [pm]	1324.9(2)
<i>c</i> [pm]	1067.0(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	104.342(12)
$\gamma$ (°)	90
<i>V</i> [nm <sup>-3</sup> ]	0.9667(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{berech.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.513
<i>T</i> [K]	295
$\mu$ (CuK $\alpha$ )[mm <sup>-1</sup> ]	0.142
R(F) <sup><i>a</i></sup>	0.0437
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ) <sup><i>b</i></sup> (alle Daten)	0.1234

---

$${}^a R(F) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad {}^b R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_0^4}}$$

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von (1*rH*, 3*c*, 4*c*, 6*cH*)-7,7-Difluorbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure:

Bindung	Bindungslänge [pm]	Bindung	Bindungslänge [pm]
F (1)-C (7)	135.8(2)	C (6)-C (7)	146.4(3)
F (2)-C (7)	135.6(2)	C (1)-C (7)	145.4(3)
O (1)-C (8)	128.7(2)	C (2)-C (3)	153.5(2)
O (2)-C (8)	123.7(2)	C (3)-C (4)	153.7(2)
O (3)-C (9)	127.7(2)	C (3)-C (8)	150.6(2)
O (4)-C (9)	122.6(2)	C (4)-C (5)	152.5(2)
C (1)-C (6)	155.5(3)	C (4)-C (9)	151.3(2)
		C (5)-C (6)	151.1(3)

Verknüpfung	Bindungswinkel [°]	Verknüpfung	Bindungswinkel [°]
F (1)-C (7)-F (2)	107.6(2)	C (6)-C (1)-C (7)	58.09(13)
F (1)-C (7)-C (1)	121.0(2)	C (1)-C (2)-C (3)	113.6(2)
F (1)-C (7)-C (6)	120.2(2)	C (1)-C (6)-C (5)	119.4(2)
F (2)-C (7)-C (1)	118.9(2)	C (2)-C (1)-C (6)	120.7(2)
F (2)-C (7)-C (6)	119.9(2)	C (2)-C (1)-C (7)	122.4(2)
O (1)-C (8)-O (2)	122.8(2)	C (2)-C (3)-C (4)	113.00(13)
O (3)-C (9)-O (4)	122.4(2)	C (2)-C (3)-C (8)	112.83(13)
O (1)-C (8)-C (3)	116.73(14)	C (3)-C (4)-C (5)	110.88(13)
O (2)-C (8)-C (3)	120.36(14)	C (3)-C (4)-C (9)	112.03(13)
O (3)-C (9)-C (4)	115.64(14)	C (4)-C (3)-C (8)	111.69(12)
O (4)-C (9)-C (4)	121.93(14)	C (4)-C (5)-C (6)	113.02(14)
C (1)-C (7)-C (6)	64.39(14)	C (5)-C (4)-C (9)	112.99(13)
C (1)-C (6)-C (7)	57.52(14)	C (5)-C (6)-C (7)	121.1(2)

## 10.4 Transformation von Oxiranen in *gem*-Difluorcyclopropane

### *Umsetzungen von Bis(trifluormethyl)cadmium mit Oxiranen*

Eine auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung aus 2.5 mmol des Oxirans in 3 ml Decahydronaphthalin oder Chloroform wird unter Rühren mit einer Suspension aus 7.5 mmol Bis(trifluormethyl)cadmium in 6 ml Decahydronaphthalin bzw. Chloroform versetzt. Das Gemisch wird innerhalb 2-3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für weitere 6 Stunden gerührt. Gebildetes Cadmiumfluorid wird abzentrifugiert und das Produkt durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum ( $-25^{\circ}\text{C}$ ,  $-120^{\circ}\text{C}$ ,  $-195^{\circ}\text{C}$ ) vom Lösungsmittel befreit (70-90 % Ausbeute).

## 10.5 Asymmetrische Difluorcyclopropanierung

### 10.5.1 Asymmetrische Difluorcyclopropanierung nach Yamamoto

#### *Darstellung der Diethylacetale **9** [69]*

In eine auf 40°C erwärmte Lösung aus 3.0 g Ammoniumnitrat in 50 ml Ethanol wird eine Lösung aus 100 g (0.675 mol) Triethylorthoformiat und 0.63 mol des entsprechenden Aldehyds gegeben. Das Gemisch wird einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und im Falle einer Niederschlagsbildung filtriert, mit 4.0 g Natriumcarbonat versetzt und unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Diethylacetale werden als farblose Flüssigkeiten mit 70 bis 90 % Ausbeute erhalten.

Siedepunkte: **9a**: 60-62°C/10<sup>-1</sup> mbar

**9b**: 87-88°C/10<sup>-3</sup> mbar

**9c**: 78-79°C/10<sup>-3</sup> mbar

#### *Darstellung der 2-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate **10-13** [69]*

50 mmol des entsprechende Diethylacetals **9** werden in Toluol gelöst und mit 55 mmol des erforderlichen Weinsäureesters unter Zusatz von 1 g Pyridinium-p-toluolsulfonat 4 Stunden auf 120°C (Badtemperatur) erhitzt. Dabei wird über eine Vigreux-Kolonne langsam ein Ethanol-Toluol-Azeotrop entfernt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch im Hochvakuum eingengt, das erhaltene rot bis braun gefärbte Öl in 100 ml Diethylether aufgenommen und mehrfach mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Produkte werden bei -78°C aus Hexan oder Methanol umkristallisiert und mit Ausbeuten von 60-80 % erhalten.

Alternativ können die Weinsäureacetale nach Zusatz von Kaliumcarbonat im Hochvakuum destilliert werden.

Massenspektren (EI, 70 eV):

**10a**: M<sup>+</sup> 230 m/z (7.2%)

**11b**: M<sup>+</sup> 320 m/z (10.6%)

(+) **10b**: M<sup>+</sup> 286 m/z (10.7%)

**11c**: M<sup>+</sup> 335 m/z (5.3%)

(-) **10b**: M<sup>+</sup> 286 m/z (12.5%)

**12a**: M<sup>+</sup> 286 m/z (6.3%)

**11a**: M<sup>+</sup> 258 m/z (9.9%)

**12b**: M<sup>+</sup> 348 m/z (10.1%)

#### *Darstellung von 1-Hexenyl- und 1-Heptenylboronsäure [161, 162]*

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird zu einer Lösung aus 4.1 g (50.0 mmol) 1-Hexin bzw. 4.8 g (50.0 mmol) 1-Heptin in 20 ml Dichlormethan 11.7 g (50.0 mmol) Dibromboran-Dimethylsulfid-Komplex, gelöst in 5 ml Dichlormethan, getropft. Nach Einsetzen der Reaktion verfärbt sich die farblose Reaktionslösung nach gelb-grün und beginnt unter Rückfluss zu sieden. Nach 12 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die nun bräunliche Lösung mit einem Eisbad gekühlt und langsam in ein gerührtes Gemisch aus 15 ml Wasser und 25 ml Diethylether gegeben. Nach ca. 30 Minuten wird die organische Phase

zweimal mit je 15 ml Eiswasser und abschließend mit 25 ml 5 %iger NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach Umkristallisation aus Hexan werden 75 % der entsprechenden 1-Alkenylboronsäure erhalten.

*Darstellung von 2-(1-Hexenyl)- und 2-(1-Heptenyl)-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester 18a und 18b [73]*

Ein Gemisch aus 1.2 g (10.0 mmol) 1-Hexenylboronsäure bzw. 1.4 g (10.0 mmol) 1-Heptenylboronsäure und 2.6 g (11.0 mmol) *L-(+)-Diisopropyltartrat* in 50 ml Diethylether wird mit 1.6 g Molsieb (4Å) für 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird filtriert und anschließend zweimal mit je 30 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es werden 60 - 70 % des entsprechenden 1,3,2-Dioxaborolans erhalten.

*Asymmetrische Difluorocyclopropanierung der 2-Alkenyl-1,3-dioxolane 10-13*

*Methode 1 mit (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd:* Zu einer auf -30°C gekühlten Suspension von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd in Chloroform wird langsam eine äquimolare, gekühlte Lösung eines 2-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredialkylesters getropft, worauf das (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd vollständig in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung wird über einen Zeitraum von 1-2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das Reaktionsgemisch im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

*Methode 2 mit CdEt<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>I:* Auf eine Lösung aus 2.0 mmol des entsprechenden 2-Alkenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredialkylesters und 3.41 g (20 mmol) Diethylcadmium in 5 ml Chloroform werden 9.01 g (46 mmol) Trifluoriodmethan kondensiert. Das Gemisch wird auf -60°C gebracht und unter Rühren innerhalb von 8 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 48 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert bzw. zentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine weitere Reinigung der Produkte erwies sich als nicht erforderlich.

Elementaranalysen exp. (ber.):

<b>14a</b> C: 47.02 (47.15); H: 5.23 (5.04)	<b>15c</b> C: 59.03 (59.37); H: 5.99 (5.77)
<b>14b</b> C: 56.26 (56.14); H: 4.99 (4.71)	<b>16a</b> C: 52.45 (53.57); H: 6.34 (6.59)
<b>15a</b> C: 50.33 (50.65); H: 6.01 (5.89)	<b>16b</b> C: 59.97 (60.30); H: 6.12 (6.07)
<b>15b</b> C: 58.42 (58.37); H: 5.68 (5.44)	<b>16c</b> C: 60.98 (61.16); H: 6.57 (6.35)
<b>17b</b> C: 58.27 (58.69); H: 6.30 (6.02); N: 7.72 (7.60)	

Massenspektren (EI, 70 eV)<sup>a</sup>:

14a Me; Me		15a Me; Et		16a Me; <i>i</i> -Pr		14b Ph; Me		15b Ph; Et		16b Ph; <i>i</i> -Pr	
m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>	m/z	Int. <sup>b</sup>
161	28.3	189	14.0	217	4.6	161	13.0	189	31.6	217	0.9
133	4.3	161	13.4	189	4.2	133	14.3	161	14.3	189	2.8
175	1.3	189	14.0	203	97.4	175	3.5	189	31.6	203	58.1
161	28.3	161	13.4	161	87.1	161	13.0	161	14.3	161	73.0
133	4.3	133	24.7	133	41.2	133	14.3	133	67.7	133	57.8
105	17.8	105	22.6	105	46.5	105	9.5	105	29.6	105	19.2
147	12.2	161	14.7	175	5.9	147	10.3	161	14.3	175	21.3
147	12.2	161	14.7	175	5.9	147	10.3	161	14.3	175	21.3
119	17.5	133	40.3	147	13.7	119	17.5	133	67.7	147	2.3
162	5.9	190	3.2	218	<i>c</i>	162	3.2	190	2.3	218	<i>c</i>
134	7.2	162	<i>c</i>	190	<i>c</i>	134	2.4	162	<i>c</i>	190	<i>c</i>
162	3.2	190	3.2	204	2.8	162	3.2	190	2.3	204	<i>c</i>
120	3.7	134	7.9	148	3.5	120	3.7	134	12.7	148	<i>c</i>
162	5.9	162	<i>c</i>	162	2.1	162	3.2	162	<i>c</i>	162	5.7
134	7.2	134	7.9	134	3.1	134	2.4	134	12.7	134	3.6
106	2.5	106	3.9	106	2.2	106	2.6	106	3.4	106	<i>c</i>
131	30.1	145	5.4	159	24.7	131	31.1	145	5.6	159	3.5
103	17.2	117	21.8	131	5.3	103	21.3	117	19.3	131	<i>c</i>
117	20.9	117	22.7	117	35.8	117	20.9	117	19.3	117	7.0
89	2.4	89	58.0	89	23.4	89	2.4	89	62.1	89	5.4

<sup>a</sup> Weitere charakteristische Fragmente sind in Kapitel 4.3 (Seite 35) aufgeführt.<sup>b</sup> Intensitäten in [%].<sup>c</sup> Nicht beobachtet.*Mechanistische Untersuchungen zur Difluorocyclopropanierung mittels CdEt<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>I*

In einer abgeschlossenen Ampulle mit 5 mm Außendurchmesser wird ein Gemisch aus 80 mg (0.2 mmol) 2-(2-Phenylethenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester **12b**, 68 mg (0.4 mmol) Diethylcadmium und 195 mg (1.0 mmol) Trifluoriodmethan in 1.2 ml Chloroform-d<sub>1</sub> zur Homogenisierung für 5 Minuten auf -60°C gebracht. Anschließend wird das Gemisch langsam von -40°C auf 25°C erwärmt und der Reaktionsverlauf <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt.

### 10.5.2 Difluorcyclopropanierung von Propen-3-ol-Derivaten

*Darstellung von Cinnamylchlorid (trans-3-Chlor-1-phenyl-1-propen),  $\alpha$ -Methylcinnamylchlorid (trans-3-Chlor-2-methyl-1-phenyl-1-propen) und Crotylchlorid (trans-1-Chlor-2-buten)*

Die Chloride werden aus den entsprechenden Alkoholen durch Umsetzung mit Thionylchlorid und anschließender destillativer Reinigung mit Ausbeuten von 80-90 % erhalten.

Cinnamylchlorid: farblose Flüssigkeit; Sdp.: 64-65°C;  $10^{-3}$  mbar.

$\alpha$ -Methylcinnamylchlorid: farblose Flüssigkeit; Sdp.: 80-82°C;  $10^{-3}$  mbar.

Crotylchlorid: farblose Flüssigkeit; Sdp.: 81-82°C.

*Darstellung der Methyl-, Ethyl- und Benzylether 25a-c, 28a und 30a, b*

Die Alkenylchloride werden zwei Stunden in einer Methanol/Natriummethanolat-, Ethanol/Natriummethanolat- bzw. Benzylalkohol/Natriumphenylmethanolat-Lösung unter Rückfluss erhitzt, anschließend mit Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert bzw. im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. (Ausbeute: 75-95% d. Th)

Siedepunkte: **25a**: 39°C;  $10^{-3}$  mbar

**25b**: 68°C;  $10^{-3}$  mbar

**28a**: 77°C

*Darstellung von trans-3-Trimethylsilyloxy-1-phenyl-1-propen 25d*

Eine Lösung aus 13.4 g (0.10 mol) Zimtalkohol und 17.8 g (0.11 mol) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan wird 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, mit 100 ml Diethylether versetzt und zweimal mit jeweils 100 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 93% d. Th.; farblose Flüssigkeit; Sdp.: 70°C;  $10^{-3}$  mbar

*Darstellung der Acetat 25f, 28b und 30c*

Zu einer Lösung aus 6.71 g (50.0 mmol) Zimtalkohol und 5.05 g (50.0 mmol) Triethylamin in 20 ml Tetrahydrofuran werden unter Eisbadkühlung 3.93 g (50.0 mmol) Acetylchlorid getropft und das Gemisch anschließend für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Diethylether zugesetzt und die Reaktionsmischung dreimal mit jeweils 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt destilliert.

(Ausbeute: 90-95% d. Th.)

Siedepunkte: **25f**: 88°C;  $10^{-3}$  mbar

**28b**: 131°C

**30c**: 104-105°C;  $10^{-3}$  mbar

*Allgemeine Durchführung der racemische Difluorcyclopropanierung von Propen-3-ol-Derivaten*

Zu einer Lösung aus 5 mmol des entsprechenden Propen-3-ol-Derivates in 5 ml Chloroform wird unter Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eine Suspension von 6 mmol Bis(trifluormethyl)cadmium in 4 ml Chloroform gegeben, das Gemisch innerhalb 2-3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für weitere 4-5 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 10 ml Diethylether versetzt, gebildetes Cadmiumfluorid abgetrennt und das Gemisch im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute:  $>80\%$  d. Th.; farblose Flüssigkeiten

Siedepunkte:

**26a:**  $48^{\circ}\text{C}$ ;  $10^{-3}$  mbar      **26d:**  $51^{\circ}\text{C}$ ;  $10^{-3}$  mbar  
**26b:**  $64^{\circ}\text{C}$ ;  $10^{-3}$  mbar      **26f:**  $71^{\circ}\text{C}$ ;  $10^{-3}$  mbar

Elementaranalysen exp. (ber.):

**26a:** C 66.82 % (66.66 %); H 6.21 % (6.10 %)  
**26b:** C 67.86 % (67.91 %); H 6.85 % (6.65 %)  
**26d:** C 60.78 % (60.91 %); H 7.15 % (7.08 %)  
**26f:** C 63.64 % (63.71 %); H 5.13 % (5.35 %)

*Versuchte Difluorcyclopropanierung von Zimtalkohol*

Zu einer Lösung aus 0.67 g (2 mmol) Zimtalkohol in 5 ml Chloroform wird unter Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eine Suspension von 8 mmol Bis(trifluormethyl)cadmium in 6 ml Chloroform gegeben und das Gemisch innerhalb von 2-3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Gebildetes Cadmiumfluorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

*Allgemeine Durchführung der Difluorcyclopropanierung von Propen-3-ol-Derivaten unter Verwendung von chiralen Liganden*

Bezüglich der Mengen an eingesetzten Reagenzien vgl. Tabelle **4-4** und **4-5** (Seite 41 und 43). Eine Lösung des Cinnamyl-Derivats und des chiralen Liganden in 3 ml Chloroform wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit einer auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von Bis(trifluormethyl)cadmium in Chloroform versetzt, innerhalb von 2-3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur vollständigen Zersetzung des Cadmium-Reagenzes (36-48 Stunden) bei dieser Temperatur gerührt. Es werden 5 ml Diethylether zugesetzt, filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

*Darstellung von trans-1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-phenylcyclopropan 27 aus trans-1,1-Difluor-2-phenyl-3-trimethylsilyloxymethylcyclopropan 26d und trans-1,1-Difluor-2-phenyl-3-triphenylsilyloxymethylcyclopropan 26e*

Eine Lösung aus 5 mmol Silylether und 1.68 g (6 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Hydrat in 20 ml Tetrahydrofuran wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mehrfach mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird die organische Phase im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

(0.83 g (4.5 mmol); 90 % d. Th.)

*Darstellung der trans-1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-phenylcyclopropane 27, 38 und 39 aus den trans-1-Acetoxyethyl-2,2-difluor-3-phenylcyclopropanen 26f, 29b und 31c*

*Methode 1:* Eine Lösung aus 2.0 g (35.6 mmol) Kaliumhydroxid und 5.9 mmol des entsprechenden Acetats in 40 ml Methanol und 5 ml Wasser wird 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit 2 molarer Salzsäure neutralisiert, mit 50 ml Diethylether versetzt und dreimal mit jeweils 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. (5.4 mmol; 92 % d. Th.)

*Methode 2:* Zu einer auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung aus 6.6 mmol des entsprechenden Acetats in 20 ml Diethylether werden 14.1 ml einer 1 M etherischen  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt, wobei die Temperatur auf  $10^{\circ}\text{C}$  gesteigert wird. Anschließend wird überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  durch vorsichtige Zugabe von Wasser hydrolysiert, zum erhaltenen Gemisch soviel 2 M Salzsäure getropft, bis der gebildete Feststoff vollständig gelöst ist und das Gemisch mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

(6.3 mmol; 95 % d. Th.)

Elementaranalysen exp. (ber.):

**27:** C 64.99 % (65.21 %); H 5.52 % (5.47 %)

**38:** C 52.81 % (52.93 %); H 7.63 % (7.40 %)

**39:** C 66.50 % (66.66 %); H 6.59 % (6.10 %)

*Veresterung von trans-1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-phenylcyclopropan 27 mit (1S)-(-)-Camphansäurechlorid; Darstellung von (1S)-(-)-Camphansäure-trans-(2,2-difluor-3-phenylcyclopropyl)carbinolester 32*

Eine Lösung aus 0.37 g (2 mmol) *trans*-1,1-Difluor-2-hydroxymethyl-3-phenylcyclopropan und 0.43 g (2 mmol) (1*S*)-(-)-Camphansäurechlorid in 10 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.2 g Kaliumcarbonat versetzt und 8 Stunden bei  $40^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 10 ml Diethylether zugesetzt und mehrfach mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

## 10.6 Difluormethylether

### *Darstellung der leichterflüchtigen Difluormethylether*

In einer verschlossenen Schraubampulle wird ein auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühltes Gemisch aus 1.5 g (6.0 mmol) Bis(trifluormethyl)cadmium und 4.0 mmol Alkohol oder Thiol bzw. 3.0 mmol Diol in 5.0 ml Decahydronaphthalin innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 10 Minuten werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum abkondensiert. Die Abtrennung des Difluormethylethers gelingt durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum ( $-25^{\circ}\text{C}$ ,  $-120^{\circ}\text{C}$  und  $-196^{\circ}\text{C}$ ).

### *Darstellung der schwererflüchtigen Difluormethylether*

Zu einer Suspension von 1.5 g (6.0 mmol) Bis(trifluormethyl)cadmium in 4.0 ml Chloroform werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  4.0 mmol Alkohol bzw. 2.0 mmol Diol, gelöst in 2.0 ml Chloroform, gegeben und das Gemisch innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 30 Minuten werden 6.0 ml Diethylether zugesetzt, gebildetes Cadmiumfluorid abfiltriert bzw. abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Zur Entfernung von restlichem Cadmiumfluorid werden die Difluormethylether in Ethylacetat gelöst, über Kieselgel 60 filtriert und das Eluat im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Elementaranalysen exp. (ber.):

**40k:** C 46.00 % (45.65 %); H 7.93 % (7.99 %)

**41c:** C 38.31 % (38.41 %); H 5.79 % (5.64 %)

**41d:** C 43.26 % (43.12 %); H 5.62 % (5.43 %)

Massenspektren (EI, 70 eV):

1-Difluormethoxy-2-(2-ethoxyethoxy)ethan **40k**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
184	<i>a</i>	M = C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73	19.3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O
139	1.2	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72	56.0	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
125	1.0	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59	85.2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
117	1.7	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	51	14.8	HCF <sub>2</sub>
116	4.2	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	50	22.8	CF <sub>2</sub>
103	2.4	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	47	6.3	CFO
95	9.6	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub> O	45	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
81	3.8	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	43	19.3	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

1,4-Bis(difluormethoxy)butan **41b**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
190	<i>a</i>	M = C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> F <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	75	37.8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
123	2.8	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub> O	71	20.5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
107	34.7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> FO <sub>2</sub>	55	68.9	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O
94	100.0	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub>	51	76.3	HCF <sub>2</sub>
81	96.0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub>	42	97.7	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.1-Difluormethoxy-2-[2-(2-difluormethoxyethoxy)-ethoxy]ethan **41c**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
250	<i>a</i>	M = C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	73	20.1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O
169	5.0	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	3.2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
139	15.9	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59	5.3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
138	20.8	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	58	9.8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
125	6.6	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	51	46.2	HCF <sub>2</sub>
116	1.3	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	50	1.4	CF <sub>2</sub>
101	26.8	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	47	54.1	FCO
95	92.1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub> O	44	100.0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
94	33.6	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> O	43	29.2	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O
81	12.5	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> O			

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.(2R,3R)-2,3-Bis(difluormethoxy)bernsteinsäuredi-*i*-propylester **41d**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
334	<i>a</i>	M = C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> F <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	138	15.2	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
275	6.0	M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	87	16.8	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
233	6.7	M – C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	59	50.8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
205	4.3	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	51	13.6	HCF <sub>2</sub>
139	35.1	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	100.0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

## 10.7 Difluormethylester

### *Darstellung der leichterflüchtigen Difluormethylester*

Zu einer intensiv gerührten Lösung aus 4.0 mmol Carbonsäure in 5 ml Chloroform bzw. Dichlormethan wird in Portionen von jeweils 1.5-2 ml vorsichtig eine auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlte Suspension aus 8.0 mmol Bis(trifluormethyl)cadmium in 6 ml Chloroform bzw. Dichlormethan getropft, wobei sich das Gemisch erwärmt und aufschäumt. Anschließend wird für 10 min bei Raumtemperatur gerührt und der gebildete Feststoff abzentrifugiert. Aus der organischen Phase können die Difluormethylester durch mehrfaches Umkondensieren im Hochvakuum ( $-30^{\circ}\text{C}$  Falltemperatur) erhalten werden.

Massenspektren (EI, 70 eV):

#### Chloressigsäuredifluormethylester **43d**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
146	2.0	M = C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	79	3.1	<sup>37</sup> ClCH <sub>2</sub> CO
144	4.1	M = C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> ClF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77	8.7	<sup>35</sup> ClCH <sub>2</sub> CO
95	16.8	M – CH <sub>2</sub> Cl	51	100.0	CF <sub>2</sub> H

#### Thioessigsäure-S-difluormethylester **44a**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
126	2.2	M = C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> OS	59	14.8	CH <sub>3</sub> CS
76	10.4	M – CF <sub>2</sub>	51	33.6	HCF <sub>2</sub>
75	10.4	M – CF <sub>2</sub> H	73	100.0	CH <sub>3</sub> CO

### *Darstellung der schwerer flüchtigen Difluormethylester*

Die Umsetzung wird wie für die leichterflüchtigen Difluormethylester beschrieben durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Kurzwegdestillation bei  $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  mbar und auf  $-196^{\circ}\text{C}$  gekühlter Vorlage gereinigt.

Elementaranalysen exp. (ber.):

**43f**: C: 56.03 % (55.82 %); H: 3.22 % (3.51 %)

**43g**: C: 53.77 % (53.93 %); H: 6.93 % (6.79 %)

**44b**: C: 50.69 % (51.06 %); H: 8.25 % (8.50 %); S: 17.51 % (17.04 %)

**46**: C: 43.57 % (43.25 %); H: 3.45 % (3.63 %); S: 14.56 % (14.40 %)

Massenspektren (EI, 70 eV):

Benzoessäuredifluormethylester **43f**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
172	75.7	M = C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77	61.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
124	36.6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)F	51	2.9	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> / CF <sub>2</sub> H
105	100.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	50	29.4	CF <sub>2</sub>
96	33.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	39	11.6	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

Cyclohexancarbonsäuredifluormethylester **43g**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
178	100.0	M = C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68	70.8	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>
130	84.7	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C(O)F	67	31.4	OCF <sub>2</sub> H
123	88.2	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56	70.7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
111	35.3	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CO	55	71.5	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>
110	90.9	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	50	17.1	CF <sub>2</sub>
83	74.9	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>			

Thiobenzoessäure-S-difluormethylester **44b**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
188	1.3	M = C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> OS	77	66.8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
172	53.3	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65	8.8	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
124	72.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)F	51	66.8	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> / CF <sub>2</sub> H
105	98.7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	50	100.0	CF <sub>2</sub>
96	82.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	39	28.2	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

*p*-Toluolsulfonsäuredifluormethylester **46**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
222	<i>a</i>	M = C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	77	33.6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
172	22.7	M – CF <sub>2</sub>	66	26.9	OCF <sub>2</sub>
171	6.6	M – HCF <sub>2</sub>	65	91.5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
155	100.0	M – HCF <sub>2</sub> O	51	29.2	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> / CF <sub>2</sub> H
107	53.5	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O	50	11.2	CF <sub>2</sub>
91	82.9	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	39	81.5	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

## 10.8 Reaktion mit Carbonyl-Verbindungen

### *NMR-spektroskopische Untersuchung der Carbonyl- und Thiocarbonyl-Addukte von Bis(trifluormethyl)cadmium*

Eine auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung aus 219 mg (1.0 mmol) 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon bzw. 200 mg (2.0 mmol) Cyclohexanon in 1.0 ml Chloroform- $\text{d}_1$  wird langsam mit der doppelten molaren Menge  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ , suspendiert in Chloroform- $\text{d}_1$ , versetzt. Dabei beobachtet man eine Klärung der Suspension und im Falle des Thioketons eine Farbänderung von violett nach rot. Das nun schwach trübe Gemisch wird zentrifugiert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

### *Allgemeine Durchführung für die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Bis(trifluormethyl)cadmium*

Eine auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlte Mischung aus 3.0 mmol Carbonyl-Verbindung und 4.5 mmol Bis(trifluormethyl)cadmium in 7 ml Chloroform wird innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, für weitere 15 Minuten gerührt und anschließend zentrifugiert. Die Abtrennung der Produkte vom Lösungsmittel erfolgt durch Umkondensation bei vermindertem Druck bzw. isothermer Destillation.

Elementaranalysen exp. (ber.):

**47b:** C 40.72 % (40.61 %); H 2.02% (2.43 %)

**47c:** C 66.19 % (65.99 %); H 7.05% (7.26 %)

**47d:** C 71.49 % (71.78 %); H 5.20% (5.16 %)

**47e:** C 67.92 % (68.17 %); H 5.12% (5.34 %)

**48e:** C 58.47 % (58.82 %); H 5.42% (5.43 %)

**48f:** C 58.55 % (58.82 %); H 5.37% (5.43 %)

Massenspektren  $m/z$  (rel. Int. %):

**47a:** 128 (62.6); 127 (100.0); 109 (32.0); 77 (28.3); 51 (39.9); 50 (16.9); 39 (14.8)

**47b:** 208 (100.0); 206 (87.4); 189 (11.3); 187 (12.6); 158 (6.0); 156 (5.9); 127 (98.3); 251 (21.0); 50 (42.8); 39 (12.2)

**47c:** 200 (90.0); 181 (3.6); 157 (6.9); 144 (100.0); 143 (96.4); 127 (30.8); 125 (22.8); 95 (13.3); 94 (36.2); 57 (47.2); 51 (5.4); 50 (3.3); 41 (74.7); 39 (18.3)

**47d:** 234 (34.6); 143 (2.1); 127 (2.6); 91 (100.0); 77 (3.7); 65 (32.9); 51 (4.8); 50 (2.7); 39 (12.7)

**47e:** 264 (61.2); 127 (2.6); 91 (100.0); 77 (4.5); 65 (36.2); 51 (5.8); 39 (9.8)

**48e:** 204 (80.5); 152 (7.9); 137 (13.4); 135 (82.4); 105 (33.6); 92 (100.0); 91 (51.4); 77 (37.6); 65 (71.9); 51 (37.8); 39 (29.2)

**48f:** 204 (85.6); 137 (23.6); 105 (100.0); 91 (22.7); 77 (85.4); 656 (7.8); 51 (34.2); 39 (11.6)

*Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Cadmiumfluorid*

Eine auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlte Suspension von 3.2 mmol Bis(trifluormethyl)cadmium in 5 ml Chloroform wird innerhalb 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Wenn NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachweisbar ist, werden 3 mmol Carbonyl-Verbindung zugesetzt, das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und nach Zentrifugation die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

*Allgemeine Durchführung für die Umsetzung von Thioketonen mit Bis(trifluormethyl)-cadmium*

Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wird eine Lösung aus 3.0 mmol Thioketon in 3 ml Chloroform mit einer auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension aus 4.5 mmol Bis(trifluormethyl)cadmium in 3.5 ml Chloroform versetzt, das Reaktionsgemisch innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur für weitere 2 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Diethylether wird das Gemisch zentrifugiert und die Lösung im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

*Reaktion von 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon; Darstellung von 1,1,2,2-Tetrafluor-3,3-bis(4-methoxyphenyl)cyclopropan 59*

Direkt bei Zugabe der  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Suspension verfärbt sich die violette Thioketon-Lösung nach rot-braun. Es wird ein schwach rotes Öl erhalten, aus dem nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel 60, Ethylacetat/Hexan 1:10) 235 mg (41 %) **59** (farblose Kristalle) erhalten werden.

## Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{O}_2$
M	326.28
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
$a$ [pm]	1094.7(3)
$b$ [pm]	1577.9(5)
$c$ [pm]	1745.9(4)
$\beta$ ( $^{\circ}$ )	90
$V$ [ $\text{nm}^{-3}$ ]	3.0160(14)
$Z$	8
$\rho_{\text{berech.}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.437
$T$ [K]	295
$\mu$ ( $\text{CuK}\alpha$ )[ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.126
$R(\text{F})^a$	0.027
$R_w(\text{F}^2)^b$ (alle Daten)	0.051

$$^a R(\text{F}) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad ^b R_w(\text{F}^2) = \sqrt{\frac{\sum w(\text{F}_0^2 - \text{F}_c^2)^2}{\sum w\text{F}_0^4}}$$

## Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel:

Bindung	Bindungslänge [pm]	Bindung	Bindungslänge [pm]
F (1)-C (2)	134.7(3)	C (4)-C (5)	137.6(3)
F (2)-C (2)	134.7(3)	C (4)-C (9)	138.4(3)
F (3)-C (3)	134.4(3)	C (5)-C (6)	138.6(3)
F (4)-C (3)	134.9(3)	C (6)-C (7)	137.4(4)
O (1)-C (7)	137.4(3)	C (7)-C (8)	138.6(4)
O (1)-C (16)	143.0(3)	C (8)-C (9)	137.6(3)
O (2)-C (13)	138.0(3)	C (10)-C (11)	137.7(3)
O (2)-C (17)	142.3(3)	C (10)-C (15)	138.1(3)
C (1)-C (2)	150.7(3)	C (11)-C (12)	138.4(3)
C (1)-C (3)	151.1(3)	C (12)-C (13)	137.4(3)
C (1)-C (4)	150.9(3)	C (13)-C (14)	138.2(3)
C (1)-C (10)	151.2(3)	C (14)-C (15)	137.7(3)
C (2)-C (3)	144.0(3)		

Verknüpfung	Bindungswinkel [°]	Verknüpfung	Bindungswinkel [°]
F (1)-C (2)-F (2)	109.0(2)	C (4)-C (5)-C (6)	121.7(3)
F (3)-C (3)-F (4)	108.9(2)	C (4)-C (9)-C (8)	121.0(3)
F (1)-C (2)-C (1)	120.5(2)	C (5)-C (4)-C (9)	118.2(2)
F (1)-C (2)-C (3)	119.6(2)	C (5)-C (6)-C (7)	119.2(3)
F (2)-C (2)-C (1)	120.2(2)	C (6)-C (7)-C (8)	120.0(3)
F (2)-C (2)-C (3)	119.4(2)	C (7)-C (8)-C (9)	119.9(3)
F (3)-C (3)-C (1)	120.7(2)	C (6)-C (7)-O (1)	124.9(3)
F (3)-C (3)-C (2)	120.1(2)	C (7)-O (1)-C (16)	117.7(2)
F (4)-C (3)-C (1)	119.6(2)	C (8)-C (7)-O (1)	115.2(3)
F (4)-C (3)-C (2)	119.6(2)		
C (1)-C (2)-C (3)	61.6(2)	C (1)-C (10)-C (11)	120.0(3)
C (1)-C (3)-C (2)	61.4(2)	C (1)-C (10)-C (15)	121.4(3)
C (2)-C (1)-C (3)	57.0(2)	C (10)-C (11)-C (12)	121.5(3)
C (2)-C (1)-C (4)	116.9(2)	C (10)-C (15)-C (10)	120.8(3)
C (2)-C (1)-C (10)	119.3(2)	C (11)-C (12)-C (13)	119.4(3)
C (3)-C (1)-C (4)	117.8(2)	C (11)-C (10)-C (15)	118.4(3)
C (3)-C (1)-C (10)	118.2(2)	C (12)-C (13)-C (14)	119.9(3)
C (4)-C (1)-C (10)	115.3(2)	C (13)-C (14)-C (15)	120.0(3)
		C (12)-C (13)-O (2)	124.6(3)
C (1)-C (4)-C (5)	121.4(2)	C (13)-O (2)-C (17)	116.7(2)
C (1)-C (4)-C (9)	120.3(2)	C (14)-C (13)-O (2)	115.6(3)

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
326	68.7	M = C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	245	52.9	M – OMe – CF <sub>2</sub>
295	100.0	M – OMe	219	5.0	M – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe
276	24.2	M – CF <sub>2</sub>	107	12.7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe

*Reaktion von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon*

Nach erfolgter Umsetzung wird ein rotes Öl erhalten, aus dem durch Kurzwegdestillation bei 40°C und 10<sup>-3</sup> mbar ein Gemisch aus 2,2-Difluor-4,4,6,6-tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan-5-on **56c** und geringe Mengen Edukt abdestilliert werden. Die Umkristallisation des Destillationsrückstands aus Chloroform/Hexan liefert 239 mg (44 %) **60a** (schwach gelbe Kristalle). Durch säulenchromatographische Aufreinigung des Destillates (Kieselgel 60, Hexan) werden 161 mg (26 %) Thiiran **56c** erhalten.

Massenspektren (EI, 70 eV):

2,2-Difluor-4,4,6,6-tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan-5-on **56c** [126]:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
206	1.2	M = C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> OS	86	37.5	Me <sub>2</sub> CCS
163	6.8	M – C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	76.3	Me <sub>2</sub> CCO
156	14.4	M – CF <sub>2</sub>	41	100	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>

10,10-Difluor-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-9,11-dithiadispiro[3.0.3.3]undecan-2,7-dion **60a**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
362	<i>a</i>	M = C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	140	9.2	172 – S
312	8.4	M – CF <sub>2</sub>	86	37.5	Me <sub>2</sub> CCS
292	14.4	M – Me <sub>2</sub> CCO	70	100.0	Me <sub>2</sub> CCO
222	14.5	292 – Me <sub>2</sub> CCO	41	57.6	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
172	19.2	222 – CF <sub>2</sub>			

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

*Reaktion von 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion 55d*

Nach erfolgter Umsetzung wird ein rotes Öl erhalten, aus dem bei 40°C (10<sup>-3</sup> mbar) ein Gemisch der Thiirane **56d** und **58** sowie geringe Mengen Edukt sublimiert werden. Nach Sublimation des Rückstandes bei 100°C (10<sup>-3</sup> mbar) werden 354 mg (30 %) **60b** (schwach roter Feststoff) erhalten. Durch säulenchromatographische Aufreinigung der Fraktion bei

40°C (Kieselgel 60, Hexan) werden 113 mg (17 %) *mono*-CF<sub>2</sub>-Addukt **56d** (rote Kristalle) und 270 mg (33 %) eines Gemisches der *bis*-CF<sub>2</sub>-Addukte **58** (farbloser Feststoff) erhalten.

Massenspektren (EI, 70 eV):

2,2-Difluor-4,4,6,6-tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan-5-thion **56d** [126]:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
222	32.7	M = C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	172	35.8	M – CF <sub>2</sub>
207	18.4	M – CH <sub>3</sub>	86	76.3	Me <sub>2</sub> CCS
189	14.8	M – SH	41	58.3	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>

10,10-Difluor-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-9,11-dithiadispiro[3.0.3.3]undecan-2,7-dithion **60b**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>‡</sup>
394	5.8	M = C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> F <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	251	100.0	266 – Me
362	19.9	M – S	226	25.7	344 – Me <sub>2</sub> CCS
344	11.1	M – CF <sub>2</sub>	128	48.4	(Me <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C=S
312	65.4	362 – CF <sub>2</sub> ; 344 – S	96	80.4	(Me <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C
297	32.1	312 – Me	86	98.9	Me <sub>2</sub> CCS
266	84.0	M – (Me <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> C=S	41	80.5	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>

## 10.9 Reaktionen der Difluorcyclopropane

*Umsetzung der gem-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivate mit Halogenwasserstoffsäuren*

Ein Gemisch aus 5.0 mmol des *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol-Derivates und 10 ml konzentrierter Halogenwasserstoffsäure werden für 48 bis 72 Stunden unter Rückfluss (im Fall von Bromwasserstoffsäure 6 h auf 60°C) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 1 M Natronlauge neutralisiert und mit 10 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit je 10 ml Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. 4-Brom-3,3-difluor-4-phenyl-1-buten **61b** kann säulenchromatographisch mit Ethylacetat/Hexan 1:5 als Fließmittel an Kieselgel 60 gereinigt werden.

Elementaranalyse exp. (ber.): **61b**: C: 48.72 (48.61); H: 3.59 (3.67)

*Darstellung von 4-Chlor-3,3-difluor-4-phenyl-1-buten **61a** und 4-Chlor-3,3-difluor-2-methyl-4-phenyl-1-buten **66a***

*Methode 1:* Eine Lösung von 5 mmol des *gem*-Difluorcyclopropylcarbinols in 10 ml Thionylchlorid wird für 2 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig in 20 ml Eiswasser gegossen, das erhaltene Gemisch mit Natriumcarbonat neutralisiert und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die erhaltenen Rohprodukte säulenchromatographisch (Kieselgel 60; Ethylacetat/Hexan 1:5) gereinigt. (Ausbeute: 70-80 %)

*Methode 2:* Zu einer Lösung von 5.0 mmol des *gem*-Difluorcyclopropylcarbinols in 10 ml Chloroform werden 0.5 g (2.0 mmol) Zinntetrachlorid getropft und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die nun braun bis schwarz gefärbte Mischung wird vorsichtig mit 50 ml Wasser versetzt, für 10 Minuten intensiv gerührt und mit 50 ml Diethylether extrahiert. Nachdem die organische Phase jeweils zweimal mit 30 ml 5 %ige Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und 30 ml Wasser extrahiert wurde, wird diese über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen Rohprodukte können säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Ethylacetat/Hexan 1:5 als Fließmittel weiter aufgereinigt werden (Ausbeute: 20-30 %).

*Methode 3:* Eine Lösung aus 5.0 mmol *gem*-Difluorcyclopropylcarbinol in 10 ml Hexan wird bei -25°C tropfenweise mit 0.6 g (2.0 mmol) Antimonpentachlorid versetzt und das Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für Methode 2 beschrieben (Ausbeute: 30-50 %).

Elementaranalysen exp. (ber.): **61a**: C: 59.32 (59.26); H: 4.48 (4.61)

**66a**: C: 60.63 (60.98); H: 4.97 (5.12)

*Umsetzung der Difluorcyclopropylcarbinol-Derivate mit Trimethyliodsilan: Darstellung von 3,3-Difluor-4-iod-4-phenyl-1-buten **61c** und 3,3-Difluor-4-iod-2-methyl-4-phenyl-1-buten **66b***

Eine Lösung aus 2.0 mmol *trans*-1,1-Difluor-2-(alkoxymethyl)-3-phenylcyclopropan und 1.0 g (5.0 mmol) Trimethyliodsilan in 5 ml Chloroform wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 10 ml Methanol zugesetzt, weitere 15 Minuten gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Das iodhaltige Rohprodukt wird erneut in 5 ml Chloroform aufgenommen und 30 Minuten über Quecksilber gerührt. Die überstehende Lösung wird filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat/Hexan 1:10 als Fließmittel wird das Ringöffnungs-Produkt mit 70-80% Ausbeute erhalten.

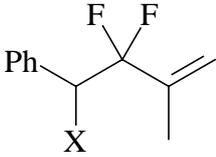
Elementaranalysen exp. (ber.): **61c**: C: 40.93 (40.84); H: 3.15 (3.08)

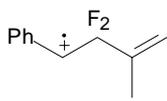
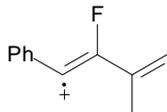
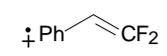
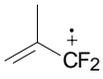
**66b**: C: 42.63 (42.88); H: 3.87 (3.60)

**Tabelle 10-1** Massenspektroskopische Daten der 3,3-Difluor-4-halogen-4-phenylbutene (EI, 70 eV)<sup>a</sup>

Fragment	<b>61a</b> X = Cl		<b>61b</b> X = Br		<b>61c</b> X = I	
	m/z	Int. [%]	m/z	Int. [%]	m/z	Int. [%]
M <sup>+</sup>	204 ( <sup>37</sup> Cl)	2.7	248 ( <sup>81</sup> Br)	25.5	294	3.5
M <sup>+</sup>	202 ( <sup>35</sup> Cl)	6.4	246 ( <sup>79</sup> Br)	36.4	-	-
	167	-	167	99.7	167	17.2
	166	2.3	166	18.8	166	7.8
	147	6.7	147	98.1	147	7.4
	140	3.0	140	22.1	140	-
	127 ( <sup>37</sup> Cl)	29.6	171 ( <sup>81</sup> Br)	100.0	217	9.2
	125 ( <sup>35</sup> Cl)	100.0	169 ( <sup>79</sup> Br)	80.8	-	-
PhCHX <sup>+</sup>	127 ( <sup>37</sup> Cl)	29.6	171 ( <sup>81</sup> Br)	100.0	204	-
PhCHX <sup>+</sup>	125 ( <sup>35</sup> Cl)	100.0	169 ( <sup>79</sup> Br)	80.8	-	-
	117	5.9	117	33.7	117	-
	89	12.6	89	39.4	89	2.5
	77	12.3	77	25.7	77	15.6
Ph <sup>+</sup>	77	12.3	77	25.7	77	15.6
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	65	2.7	65	8.2	65	-
CF <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	63	6.0	63	24.9	63	-
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	51	8.8	51	26.8	51	36.9
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	9.1	39	32.5	39	3.0
IF <sup>+</sup>	-	-	-	-	146	100.0

**Tabelle 10-2** Massenspektroskopische Daten der 3,3-Difluor-4-halogen-2-methyl-4-phenylbutene (EI, 70 eV)<sup>a</sup>



Fragment	<b>66a</b> X = Cl		<b>66c</b> X = I	
	m/z	Int. [%]	m/z	Int. [%]
M <sup>+</sup>	218 ( <sup>37</sup> Cl)	11.3	308	3.5
M <sup>+</sup>	216 ( <sup>35</sup> Cl)	21.1	-	-
	181	-	181	76.6
	161	6.1	161	79.7
	140	12.6	140	48.6
PhCHX <sup>+</sup>	127 ( <sup>37</sup> Cl)	64.4	204	-
PhCHX <sup>+</sup>	125 ( <sup>35</sup> Cl)	100.0	-	-
	91	36.2	91	85.8
Ph <sup>+</sup>	77	8.8	77	90.5
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	65	10.2	65	18.9
CF <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	63	-	63	24.4
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	51	14.3	51	28.5
	41	15.2	41	69.2
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	33.1	39	51.1
IF <sup>+</sup>	-	-	146	59.2

*Darstellung von 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure 69*

Eine Lösung aus 0.8 g (2.0 mmol) 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester und 2 g (35 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Methanol wird 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit 1 M Salzsäure wird das Gemisch zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es werden 0.6 g eines farblosen Öles erhalten (95 % Ausbeute).

Elementaranalysen exp. (ber.): C: 53.22 (53.51); H: 3.80 (3.85)

Massenspektren m/z (rel. Int. [%]): 314 (1.4) ( $M^+$ ); 162 (67.1); 161 (100.0); 153 (27.3); 134 (5.6); 133 (26.5); 117 (1.0); 106 (3.6); 105 (10.5); 89 (4.5); 77 (28.3); 71 (12.4); 51 (3.0)

*Darstellung von 2-(2,2-Difluor-3-hydroxy-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester 70a*

Eine Lösung aus 1.0 mmol des 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolans in 4 ml Dichlormethan wird bei 0°C langsam mit 1.5 ml 70 %ige Perchlorsäure versetzt und unter starkem Rühren innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das nun dunkelgrün gefärbte Gemisch wird weitere 3 Stunden gerührt, in 10 ml Chloroform aufgenommen und mit 10 ml Wasser, sowie 10 ml 10 %iger Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

*Reaktion von 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester 16b mit Bromwasserstoffsäure*

1.09 g (2.7 mmol) 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester werden mit 10 ml 62 %iger Bromwasserstoffsäure versetzt und das Gemisch unter gutem Rühren für 90 Minuten auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das nun grüne Gemisch mit 10 ml Wasser versetzt, mit 1 M Natronlauge neutralisiert und zweimal mit jeweils 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel 60, Hexan) werden 0.55 g (62 %) eines 1:1-Gemisches aus *cis*- und *trans*-1,4-Dibrom-2,2-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin *cis*- bzw. *trans*-**71** (farbloses Öl) erhalten. Das Eluieren der Säule mit Ethylacetat liefert 0.20 g (15 %) 2-(3-Brom-2,2-difluor-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester **70b** (schwach gelbes Öl).

1,4-Dibrom-2,2-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin **71**:

Elementaranalyse exp. (ber.): C: 37.07 % (36.85 %); H: 2.81 % (2.47 %)

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
328	<i>a</i>	M = C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ( <sup>81/81</sup> Br)	244	60.6	M – HBr ( <sup>79</sup> Br)
327	1.8	M – H ( <sup>81/81</sup> Br)	226	40.5	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> BrF ( <sup>81</sup> Br)
326	0.6	M = C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ( <sup>81/79</sup> Br)	224	42.7	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> BrF ( <sup>79</sup> Br)
325	3.5	M – H ( <sup>81/79</sup> Br)	208	5.2	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Br ( <sup>81</sup> Br)
324	0.6	M = C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ( <sup>79/79</sup> Br)	206	6.6	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Br ( <sup>79</sup> Br)
323	1.2	M – H ( <sup>79/79</sup> Br)	165	100.0	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub>
247	99.2	M – Br ( <sup>81</sup> Br)	146	96.1	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> F
246	44.0	M – HBr ( <sup>81</sup> Br)	145	47.2	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F
245	98.6	M – Br ( <sup>79</sup> Br)			

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

*Darstellung von 2-(2,2-Difluor-3-iod-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure 70e sowie der Dimethyl- und Diethylester 70c und 70d*

Einer Lösung aus 2.0 mmol 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-1,3-dioxolan und 1.0 g (5.0 mmol) Trimethyliodsilan in 5 ml Chloroform wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 10 ml Methanol werden weitere 15 Minuten gerührt und anschließend alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Das iodhaltige Rohprodukt wird in 5 ml Chloroform aufgenommen, 30 Minuten über Quecksilber gerührt, die überstehende Lösung filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach einer abschließenden säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel 60; Ethylacetat/Hexan 1:4) wird das Ringöffnungs-Produkt mit 70-80% Ausbeute erhalten.

Massenspektren (EI, 70 eV):

2-(2,2-Difluor-3-iod-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediethylester **70d**:

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
498	<i>a</i>	M = C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> F <sub>2</sub> I	140	92.6	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub>
371	100.0	M – I	127	9.6	I
293	26.1	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub> I	115	26.2	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>
217	39.1	PhCHI / C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub>	91	27.9	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> F <sub>2</sub>
189	3.1	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>	89	33.2	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub>
167	19.7	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub>	77	7.4	Ph
165	58.1	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub>	71	27.7	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
146	5.1	IF			

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

Elementaranalysen exp. (ber.): **70c**: C: 40.62 % (40.87 %); H: 3.42 % (3.64 %)  
**70d**: C: 43.78 % (43.39 %); H: 4.38 % (4.25 %)  
**70e**: C: 38.23 % (38.03 %); H: 3.24 % (2.96 %)

*Darstellung von 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-4,5-bis(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan 72*

Ein Gemisch aus 398 mg (1.0 mmol) 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester, 190 mg (5.0 mmol) Lithiumalanat und 5 ml Diethylether wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wird für weitere 30 min gerührt und das Gemisch anschließend filtriert. Das Filtrat wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 10 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.  
 (230 mg; 80 % d. Th.)

Elementaranalyse exp. (ber.): C: 58.52 % (58.74 %); H: 5.72 % (5.63 %)

*Darstellung von 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-4,5-bis(1-hydroxy-1-methylethyl)-1,3-dioxolan 73*

Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wird zu einer Lösung aus 398 mg (1.0 mmol) 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediisopropylester und 0.52 g (2.0 mmol) Magnesiumbromid-Etherat in 10 ml Diethylether 1.0 mmol Methylmagnesiumiodid, gelöst in 5 ml Diethylether, getropft. Nachdem das Gemisch für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden nacheinander 10 ml Wasser und 10 ml 2 M Salzsäure zugetropft. Nach zweimaliger Extraktion mit je 10 ml Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt. Durch Kurzwegdestillation des schwarzen Rückstandes im Hochvakuum bei  $120^{\circ}\text{C}$  werden 0.24 g (70 % d.Th.) eines farblosen Öles erhalten.

Elementaranalyse exp. (ber.): C: 63.32 % (63.15 %); H: 6.95 % (7.07 %)

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>	m/z	rel. Int. [%]	[Fragment] <sup>†</sup>
342	1.3	M = C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	115	15.8	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>
281	18.6	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	77	8.3	Ph
254	37.7	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	71	91.0	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
189	11.3	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub>	59	97.4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
163	16.5	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub>	43	100.0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
153	20.4	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub>	39	9.6	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

*Umsetzung von trans-1,1-Difluor-2,3-diphenylcyclopropan mit Trimethyliodsilan*

Eine Lösung aus 230 mg (1.0 mmol) 1,1-Difluor-2,3-diphenylcyclopropan und 400 mg (2.0 mmol) Trimethyliodsilan in 5 ml Chloroform wird 10 Tage auf 60°C erhitzt. Nach Zusatz von 5 ml Methanol werden 15 Minuten gerührt und alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in Chloroform-d<sub>1</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

---

# Kapitel 11

## Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Reaktivität von donorfremem Bis(trifluormethyl)cadmium gegenüber verschiedenen Klassen von organischen Verbindungen. Besonderes Augenmerk sollte hierbei auf die Nutzung der Difluorcarben-Reaktionen der Cadmiumverbindung zum Aufbau von partiell fluorierten organischen Substanzen gelegt werden.

Geminale Difluorocyclopropane sind durch Reaktion von Difluorcarbenoid-Spezies mit Olefinen zugänglich. Das hohe Synthesepotential des Cadmium-Reagenzes, welches bereits ab Temperaturen von  $-5^{\circ}\text{C}$  Difluorcarben-Reaktionen ermöglicht, wurde durch zahlreiche  $\text{CF}_2$ -Additionen an C,C-Mehrfachbindungssysteme demonstriert. Diese Reaktionen verlaufen mit elektronenreichen Olefinen praktisch quantitativ, während bei elektronenarmen Doppelbindungssystemen, bedingt durch den elektrophilen Charakter von Difluorcarben, geringere Umsatzraten beobachtet werden.

Anhand von 4-Cyclohexen-1,2-dicarboxylaten sowie 2- und 3-Caren konnte gezeigt werden, dass im Falle von En-Molekülen mit asymmetrischer sterischer Hinderung eine kinetisch kontrollierte Difluorcarben-Addition an die Doppelbindung stereospezifisch verläuft.

Ferner wurde gezeigt, dass mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  Oxirane stereospezifisch in hohen Ausbeuten unter Retention der Konfiguration in geminale Difluorocyclopropane überführt werden können. Diese Transformationen verlaufen in zwei Stufen: Im ersten Schritt erfolgt eine Reduktion des Oxirans zu einer Olefinkomponente, welche in einem zweiten Schritt durch weiteres Difluorcarben difluorcyclopropaniert wird.

Die freien Koordinationsstellen des nicht solvatisierten  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  eröffnen die Möglichkeit, chirale Hilfsstoffe anzubinden und dadurch asymmetrische Difluorocyclopropanierungen durchzuführen. Dies wurde beispielhaft an Croton-, Zimt- und  $\alpha$ -Methylzimtaldehyd untersucht, welche nach Acetalisierung mit  $\text{C}_2$ -symmetrischen Weinsäureestern substratspezifische, diastereoselektive Difluorocyclopropanierungen mit praktisch quantitativen Umsätzen und Diastereomeren-Überschüssen von 60 – 94 %*de* ermöglichen. Diese asymmetrischen Difluorocyclopropanierungen konnten in Analogie zur *Furukawa*-Variante der *Simmons-Smith*-Reaktion auch direkt mit Diethylcadmium und Trifluoriodmethan durchgeführt werden. In Tieftemperatur-NMR-Experimenten konnte gezeigt werden, dass bei diesen Umsetzungen wahrscheinlich Ethyl(trifluormethyl)cadmium und nicht Bis(trifluormethyl)cadmium die Difluorcarbenoid-Spezies darstellt. Eine Einschränkung im praktischen Nutzen erfährt die asymmetrische Difluorocyclopropanierung unter permanenter Anbindung des chiralen *Auxiliars* dadurch, dass es trotz intensiver Bemühungen nicht gelang, die difluorcyclopropanierten Weinsäureacetale in die entsprechenden Difluorocyclopropylaldehyde zu überführen. Während die ungesättigten Weinsäureacetale relativ leicht durch katalytische Mengen Säure hydrolytisch in die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde

gespalten werden, zeichnen sich die difluorcyclopropanierten Substrate durch ihre hohe Beständigkeit gegenüber zahlreichen Reagenzien aus. Der Versuch eine Methode zur asymmetrischen Difluorcyclopropanierung unter Verwendung von freien chiralen Liganden zu entwickeln, welche diese Schwierigkeiten umgehen würde, führte nicht zum Erfolg. Mehrere bei der asymmetrischen Cyclopropanierung nach der *Furukawa*-Variante der *Simmons-Smith*-Reaktion erprobte chirale Liganden zeigten praktisch keine asymmetrische Induktion.

Die Synthese von Difluormethylethern und -estern durch  $\text{CF}_2$ -Insertion in die OH-Bindungen von Alkoholen und Carbonsäuren wurde erfolgreich unter Verwendung von donorfreiem Bis(trifluormethyl)cadmium durchgeführt. Die infolge der OH-Funktion unvermeidbare Hydrolyse des  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  konnte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen weitgehend unterdrückt werden, so dass die Difluormethylether und -ester mit bis zu 80 % Ausbeute erhalten wurden. Analoge Experimente mit dem Diglyme-Addukt des Bis(trifluormethyl)cadmiums führten lediglich zur Entwicklung von Trifluormethan. Bei den NMR-Daten der Difluormethylether und -ester konnten charakteristische Trends erfasst werden. So konnte gezeigt werden, dass die Beträge der  $^2J(\text{FH})$ -Kopplungskonstanten mit den Dissoziationskonstanten der korrespondierenden Alkohole bzw. Carbonsäuren korrelieren.

Anhand von Umsetzungen des donorfreien Bis(trifluormethyl)cadmiums mit Carbonyl-Verbindungen konnte das hohe Synthesepotential dieser Verbindung zum Aufbau von partiell fluorierten organischen Verbindungen demonstriert werden, wobei auch die Vorteile gegenüber den bekannten Difluorcarben-Generatoren, wie *Seyferth's* Reagenz, *Burton's* Reagenz oder  $\text{Zn}/\text{CF}_2\text{Br}_2$ , aufgezeigt werden konnten. Das bei der thermischen Zersetzung von  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  eliminierte Difluorcarben addiert in einem ersten Schritt an die Carbonyl-Funktion von Aldehyden und Ketonen unter Bildung von instabilen, hochreaktiven Difluor-carbonyl-Yliden. Für die Bildung von Difluoroxirananen konnten keine Hinweise erbracht werden. Die weitere Reaktionssequenz ist abhängig von der Natur der Carbonyl-Verbindung. Die von aromatischen Aldehyden abgeleiteten Carbonyl-Ylide unterliegen ausschließlich einem unimolekularen Zerfall über Alkoxyfluorcarbene in Kohlenmonoxid und *gem*-Difluorverbindungen. Im Falle von aliphatischen Aldehyden und Ketonen spielt dieser Zerfallsweg eine untergeordnete Rolle, das heißt es werden lediglich geringe Mengen der entsprechenden *gem*-Difluoralkane gebildet. Bevorzugt erfolgt Fluorid-Addition unter Bildung von mäßig stabilen *gem*-(Difluormethoxy)fluoralkanen, welche sich bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 2 – 3 Stunden unter Eliminierung von Fluorwasserstoff zersetzen. Bei Ketonen mit  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff-Atomen entstehen zusätzlich mit bis zu 25 % Ausbeute 1,1,2-Trifluor- und 1,1-Difluor-2-(difluormethoxy)cyclopropane.

Anhand der Bildung von 10,10-Difluor-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-9,11-dithia-dispiro-[3.0.3.3]undecanen aus 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon bzw. 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion wurde nachgewiesen, dass auch die Reaktionen von Thiocarbonyl-Verbindungen mit Difluorcarben unter Beteiligung von Yliden verlaufen. Im Unterschied zu Difluorcarbonyl-Yliden können die Difluorthiocarbonyl-Ylide zu *gem*-Difluorthiiranen cyclisieren, welche im Falle von cycloaliphatischen Thioketonen isoliert werden konnten. Demgegenüber eliminiert das von 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon abgeleitete 2,2-Difluor-3,3-bis(4-methoxyphenyl)thiiran bereits während der Umsetzung Schwefel unter Bildung von

1,1-Difluor-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethen, welches durch weiteres Difluorcarben in 1,1,2,2-Tetrafluor-3,3-bis(4-methoxyphenyl)cyclopropan überführt wird.

Am Beispiel einiger leicht zugänglichen 1,1-Difluorcyclopropane wurden Ringöffnungsreaktionen untersucht. Während die von Zimtalkohol abgeleiteten 2-Alkoxyethyl-1,1-difluor-3-phenylcyclopropane mit guten Umsätzen durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure selektiv unter Spaltung der C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Bindung in 4-Brom-3,3-difluor-4-phenyl-1-buten überführt werden, verlaufen Ringöffnungen mit Chlor- und Iodwasserstoffsäure mit nur geringen Umsätzen. Die synthetisch wertvollen 4-Chlor-3,3-difluor-4-phenyl-1-butene können jedoch durch Reaktion von 1,1-Difluor-2-hydroxyethyl-3-phenylcyclopropanen mit Thionylchlorid, Zinn(IV)chlorid oder Antimon(V)chlorid mit bis zu 80 % Ausbeute erhalten werden. Die homologen Iod-Verbindungen sind aus 2-Alkoxyethyl-1,1-difluor-3-phenylcyclopropanen mit Trimethyliodsilan in ebenfalls guten Ausbeuten zugänglich. Ausgehend von 2-Alkoxyethyl-1,1-difluor-3-phenylcyclopropanen wird mit Titan(IV)chlorid 1,4-Dichlor-3-fluor-4-phenyl-2-buten erhalten. Analoge Reaktionen konnten an den von Crotylalkohol abgeleiteten 1,1-Difluor-2-hydroxyethyl-3-methylcyclopropan-Derivaten nicht durchgeführt werden, da hierbei eine Öffnung des Cyclopropanringes unterbleibt.

Am Beispiel der 2-(2,2-Difluor-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate konnte die Öffnung des Cyclopropanringes auch ohne Beteiligung einer Abgangsgruppe erreicht werden: Mit 70 %iger Perchlorsäure bzw. Trimethyliodsilan wurden 2-(2,2-Difluor-3-hydroxy-3-phenylpropyl)- bzw. 2-(2,2-Difluor-3-iod-3-phenylpropyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylate erhalten, während mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure als Hauptprodukte zu gleichen Teilen *cis*- und *trans*-1,4-Dibrom-2,2-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin neben 15 % des Ringöffnungs-Produktes entstehen.

---

## Anhang A

### Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Äquiv.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl, aromatischer Rest
ber.	berechnet
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
<i>c</i>	<i>cyclo</i>
D	Donor
d	Tage
<i>de</i>	<i>diastereomeric excess</i> , Diastereomeren-Überschuss
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
d.Th.	der Theorie
<i>ee</i>	<i>enantiomeric excess</i> , Enantiomeren-Überschuss
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
etc.	et cetera
exp.	experimentell
ext.	extern
ff	folgende Seiten
Frag.	Fragment
Gl.	Gleichung
Glyme	Ethylenglycoldimethylether
<i>gem</i>	<i>geminal</i>
h	Stunde(n)
HOMO	highest occupied molecular orbital
<i>i</i>	<i>iso</i>
Int.	Intensität
IR	infrarot
ISC	Intersystem Crossing
K	Kelvin
$K_a$	Säurekonstante
Kap.	Kapitel

---

---

LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Lsgm.	Lösungsmittel
Me	Methyl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrum, Massenspektroskopie
<i>n</i>	<i>neo</i>
NMR	Kernresonanz
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
$pK_a$	negativer, dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
Pr	Propyl
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat
R	organischer Rest
Ref.	Referenz
rel.	Relativ
$R_f$	perfluorierter organischer Rest
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
<i>sec.</i>	sekundär
T	Temperatur
<i>t</i>	tertiär
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Tolyl
<i>tr.</i>	<i>trans</i>
u. a.	unter anderem
Verb.	Verbindung
vgl.	vergleiche
X	Halogensubstituent
z. B.	zum Beispiel
Zuor.	Zuordnung

### Spektroskopie

EI	Elektronenstoß-Ionisation
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta\delta$	Verschiebungsdifferenz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Hz	Hertz
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
$M^+$	Molekülionen-Peak
ppm	parts per million

---

## Anhang B

### Literaturverzeichnis

- [1] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*, Plenum Press, New York (1994)  
J. F. Liebman, A. Greenber, W. R. Dolbier, *Fluorine-Containing Molecules*, VCH, Weinheim (1988)
- [2] W. A. Sheppard, C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, Benjamin Inc., New York (1969)
- [3] R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, A. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York (1973)
- [4] J. T. Welch, S. Eswarakrishnan, *Fluorine in Bioorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1973)  
R. Filler, K. Kirk, *Biological Properties of Fluorinated Compounds*, A. J. Elliott, *Fluorinated Pharmaceuticals in Chemistry of Organic Fluorine Compounds II*, M. Hudlicky, A. E. Pavlath, Hrsg.: ACS Monograph 187, American Chemical Society, Washington, DC (1995)
- [5] Übersicht: *Fluorine Chemistry* in *Chem. Rev.*, **96** (1996), 1555
- [6] Übersicht: D. J. Burton, Z. Y. Yang, *Tetrahedron*, **48** (1992) 189
- [7] D. J. Burton, Z. Y. Yang, P. A. Morken, *Tetrahedron*, **50** (1994) 2993
- [8] D. J. Burton, J. L. Hahnfeld, *Fluorine Chemistry Reviews*, **8** (1977) 119
- [9] D. Seyferth, S. P. Hopper, K. V. Darragh, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6536  
D. Seyferth, S. P. Hopper, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 4070
- [10] D. J. Burton, D. G. Naae, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8467
- [11] L. J. Krause, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2995
- [12] J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 3353
- [13] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 5323  
H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, M. C. Hoiness, *Org. Reacts.*, **20** (1973) 1
- [14] Übersicht: U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **43** (1995) 435
- [15] B. Hoge, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, 1997
- [16] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag (1989), Bd. E19b Carbene (Carbenoide), S. 1
- [17] C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7106
- [18] A. R. W. Mc Kellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 5251
-

- [19] C. W. Matthews, *J. Chem. Phys.*, **45** (1967) 1068
- [20] C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 5492
- [21] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **33** (1975) 330
- [22] W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4600  
W. Mahler, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 230
- [23] W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 523
- [24] R. C. Mitchell, J. P. Simons, *J. Chem. Soc., B*, (1968) 1005
- [25] P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956) 4496  
P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 3383
- [26] D. Seyferth, H. Dertonzas, R. Suzuki, J. Y.-P. Mui, *J. Org. Chem.*, **32** (1967) 2980
- [27] W. R. Cullen, M. C. Waldman, *J. Fluorine Chem.*, **1** (1971-1972) 151
- [28] P. Venkateswarlu, *Phys. Rev.*, **77** (1950) 676  
G. L. Closs, *Top. Stereochem.*, **3** (1968) 193
- [29] N. G. Rondan, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.*, **25** (1984) 5965
- [30] F. Bernardi, A. Bottoni, C. Canepa, M. Olivucci, M. A. Robb, G. Tonachini, *J. Org. Chem.*, **62** (1997) 2018
- [31] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 334  
N. G. Rondan, K. N. Houk, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1979) 1770
- [32] E. V. Dehmlov, C. Bollmann, *Tetrahedron*, **51** (1995) 3755
- [33] C. W. Jefford, J. Mareda, F.-C. E. Gehret, nT. Kabengele, W. D. Graham, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2585
- [34] R. A. Mitsch, J. E. Robertson, *J. Heterocycl. Chem.*, **2** (1965) 152
- [35] S. V. R. Mastrangelo, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1962) 1122
- [36] T. Smail, G. E. Miller, F. S. Rowland, *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 3464
- [37] R. A. Mitsch, *J. Heterocycl. Chem.*, **1** (1964) 233
- [38] R. Eujen, R. Haiges, *Z. Naturforsch.*, **53b** (1998) 1455
- [39] W. R. Cullen, J. R. Sams, M. C. Waldman, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1682
- [40] R. Eujen, N. Jahn, U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, **465** (1994) 153
- [41] H. Bürger, R. Eujen, P. Moritz, *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) 249
- [42] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, D. W. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1** (1973) 1071  
J. M. Birchall, R. Fields, R. N. Haszeldine, N. T. Kendall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1** (1973) 1773
- [43] B. L. Dyatkin, B. I. Martynov, I. L. Knunyants, S. R. Sterlin, L. A. Fedorov, Z. A. Stumbrevichute, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1345
- [44] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, **27** (1985) 299
- [45] J. A. Morrison, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **27** (1983) 293
- [46] D. Naumann, M. Finke, H. Lange, W. Dukat, W. Tyrre, *J. Fluorine Chem.*, **56** (1992) 215
- [47] R. Eujen, U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, **433** (1992) 63
- [48] L. Riesel, H. Vogt, A. Brückner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **588** (1990) 26
- [49] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 734
-

- [50] D. Naumann, W. Strauß, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.*, **407** (1991) 1
- [51] D. J. Burton, D. M. Wiemers, *J. Am Chem. Soc.*, **107** (1985) 5014
- [52] M. A. Guerra, T. R. Bierschenk, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1550
- [53] M. A. Guerra, T. R. Bierschenk, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 4103
- [54] R. Eujen, B. Hoge, *J. Organomet. Chem.*, **503** (1995) C51
- [55] R. Haiges, *Diplomarbeit*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, 1997
- [56] J. E. Jackson, U. Misslitz; M. Jones, D. de Meijere, *Tetrahedron*, **43** (1987) 653
- [57] G. A. Wheaton, D. J. Burton, *J. Fluorine Chem.*, **9** (1977) 25
- [58] W. R. Dolbier, Jr., H. Wojtowicz, C. R. Burkholder, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 5420
- [59] M. Kamel, W. Kimpenhaus, J. Buddrus, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 2351
- [60] P. Erbes, W. Boland, *Helv. Chim. Acta*, **75** (1992) 766
- [61] Y. Bessard, M. Schlosser, *Tetrahedron*, **47** (1991) 7323
- [62] Y. Kobayashi, T. Taguchi, T. Morikawa, T. Toyohiko, H. Takanashi, *Tetrahedron Lett.*, **21** (1980) 1047  
Y. Kobayashi, T. Taguchi, T. Morikawa, T. Toyohiko, H. Takanashi, *J. Org. Chem.*, **17** (1982) 3232
- [63] M. J. Birchall, R. Fields, R. N. Haszeldine, R. J. McLean, *J. Fluorine Chem.*, **15** (1980) 487
- [64] V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun', S. V. Loginov, V. V. Shcherbinin, G. N. Turkel'taub, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **54** (1984) 1883
- [65] H. Fribohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim (1992) S. 85 ff
- [66] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen. Band 4 <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1994
- [67] G. Duxbury, M. J. W. McPhail, R. McPheat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 2731
- [68] A. G. M. Barrett, W. W. Doubleday, G. J. Tustin, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1783  
R. W. Armstrong, D. W. Maurer, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995) 357
- [69] A. Mori, I. Arai, H. Yamamoto, *Tetrahedron*, **42** (1986) 6447  
I. Arai, A. Mori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8254
- [70] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, **26** (1984) 1
- [71] T. Imai, H. Mineta, S. Nishida, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 4986
- [72] J. Pietruszka, M. Widenmeyer, *Synlett*, (1997) 977
- [73] J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, *Liebigs Ann./Recueil*, (1997) 2297
- [74] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.*, **368** (1989) 131
- [75] Y. Ukaji, M. Nishimura, T. Fujisawa, *Chem. Lett.*, (1992) 61  
Y. Ukaji, K. Sada, K. Inomata, *Chem. Lett.*, (1993) 1227
- [76] H. Takahashi, M. Yoshioka, M. Ohno, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **33** (1992) 2575  
N. Imai, K. Sakamoto, H. Takahashi, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **35** (1994) 7045  
N. Imai, H. Takahashi, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, (1994) 177
-

- [77] A. B. Charette, H. Juteau, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 2651
- [78] M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.*, **42** (1977) 3761
- [79] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 6190
- [80] J. Hine, J. J. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957)
- [81] L. Z. Soborovskii, N. F. Baina, *Zh. Obshch. Kim.*, **29** (1959) 1142
- [82] T. Miller, J. Thanassi, *J. Org. Chem.*, **25** (1960) 2009
- [83] T. Y. Shen, S. Lucas, L. H. Sarett, *Tetrahedron Lett.*, **2** (1961) 43
- [84] R. Van Poucke, R. Pollet, A. DeCat, *Tetrahedron Lett.*, **7** (1965) 403
- [85] Q.-Y. Chen, S.-W. Wu, *J. Fluorine Chem.*, **44** (1989) 433
- [86] L. S. Croix, US Pat 3 637 477/1972 (Air Co)
- [87] B. R. Langlois, *J. Fluorine Chem.*, **41** (1988) 247
- [88] R. Krishnan, S. A. Lang Jr., *J. Pharm. Sci.*, **77** (1988) 458
- [89] J. B. Medwid, R. Paul, J. S. Baker, J. A. Brockman, M. T. Du, W. A. Hallett, J. W. Hanifin, R. A. Hardy, Jr., M. E. Tarrant, L. W. Torley, S. Wrenn, *J. Med. Chem.*, **33** (1990) 1230
- [90] A. A. Sicakov, V. N. Christokletov, A. Y. Platonov, E. D. Maiorova, *Russ. J. Org. Chem.*, **30** (1994) 1010
- [91] Z.-Y. Long, J.-X. Duan, Y.-B. Lin, C.-Y. Guo, Q.-Y. Chen, *J. Fluorine Chem.* **78** (1996) 177
- [92] D. Naumann, R. Möckel, W. Tyrra, *Angew. Chem.* **106** (1994) 325
- [93] R. Möckel, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **73** (1995) 229
- [94] G. A. Sokol'skii, M. A. Dimitriev, *J. Gen. Chem., USSR* **31** (1961) 2561
- [95] Q.-Y. Chen, S.-W. Wu, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 3023
- [96] W. Leupold, R. Conrad, S. Völkel, G. Große, *Analysis für Ingenieure*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, S. 516ff
- [97] *Handbook of Chemistry and Physics*, 62<sup>nd</sup> Edition, 1981-1982, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida
- [98] R. I. Gelb, J. S. Alper, *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 1068
- [99] L. A. Reinhardt, K. A. Sacksteder, W. W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 13366
- [100] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 2628
- [101] M. Jaky, *Acta Chim. Hung.*, **129** (1992) 487
- [102] J. Mollin, Z. Pavelek, A. Schneiderova, J. Vicar, V. Simanek, J. Lasovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **48** (1983) 2156
- [103] A. J. Hoefnagel, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **109** (1990) 455
- [104] J. E. Baldwin, D. J. Fenoglio, *J. Phys. Chem.*, **70** (1966) 227
- [105] C. W. Martin, J. A. Landgrebe, E. Rapp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1438  
J. A. Landgrebe, C. W. Martin, E. Rapp, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 307
- [106] C. W. Martin, P. R. Lund, E. Rapp, J. A. Landgrebe, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 1071
- [107] A. Merz, *Synthesis*, (1974) 724
- [108] H. S. Gill, J. A. Landgrebe, *Tetrahedron Lett.*, **49** (1982) 5099  
H. S. Gill, J. A. Landgrebe, *J. Org. Chem.*, **48** (1983) 1051
-

- [109] D. Seyferth, W. Tronich, *J. Organomet. Chem.*, **18** (1969) P8
- [110] D. Seyferth, W. Tronich, W. E. Smith, S. P. Hopper, *J. Organomet. Chem.*, **67** (1974) 341
- [111] J. N. Bradley, A. Ledwith, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3480
- [112] C. W. Martin, J. A. Landgrebe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 15
- [113] C. W. Martin, H. S. Gill, J. A. Landgrebe, *J. Org. Chem.*, **48** (1983) 1898
- [114] J. A. Landgrebe, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 105
- [115] Z. Huan, J. A. Landgrebe, K. Peterson, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1983) 2829  
Z. Huan, J. A. Landgrebe, K. Peterson, *J. Org. Chem.*, **48** (1983) 4519
- [116] C.-M. Hu, F.-L. Qing, C.-X. Shen, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, (1993) 335
- [117] D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.*, **5** (1972) 65
- [118] T. Do-Minh, A. M. Trozzolo, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1402
- [119] D. R. Arnold, L. A. Karnischky, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1404
- [120] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 589
- [121] D. Seyferth, W. Tronich, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2138
- [122] D. Seyferth, W. Tronich, R. S. Marmor, W. E. Smith, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 1537
- [123] G. Mlostoń, J. Romański, A. Swiatek, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **82** (1999) 946
- [124] E. H. Fields, J. M. Sandri, *Chem. Ind.*, (1959) 1216  
A. G. Cook, E. H. Fields, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 3686  
P. K. Kadaba, J. O. Edwards, *J. Org. Chem.*, **25** (1960) 1431  
D. Seyferth, W. Tronich, *J. Organomet. Chem.*, **21** (1970) P3
- [125] W. R. Brasen, H. N. Chipps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow, G. C. Krespan, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 4188
- [126] G. Mlostoń, J. Romański, H. Heimgartner, *Heterocycles*, **50** (1999) 403
- [127] L. Xingya, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 4181  
R. Huisgen, L. Xingya, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 4185
- [128] G. Mlostoń, T. Gendek, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **79** (1996) 1537  
G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **79** (1996) 1785
- [129] D. Tsunemoto, K. Kondo, *J. Org. Syn. Chem. Japan*, **35** (1977) 1070  
D. Seebach, *Angew. Chem.*, **18** (1979) 239
- [130] A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18** (1979) 809  
A. de Meijere, *Angew. Chem.*, **11** (1979) 867
- [131] M. Julia, S. Julia, R. Guegan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1072  
S. F. Brady, M. A. Ilton, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 2882  
W. S. Johnson, T. Li, D. J. Faulkner, S. F. Campbell, *ibid.*, **90** (1968) 6225
- [132] C. H. DePuy, L. G. Schnack, J. W. Hauser, W. Wiedemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4006  
S. J. Cristol, R. M. Sequeira, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4007  
C. H. DePuy, H. L. Jones, D. H. Gibson, *Acc. Chem. Res.*, **1** (1968) 33
- [133] P. v. R. Schleyer, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, K. Fellenberger, J. Paust, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2868
-

- U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, G. W. Van Dine, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3639
- [134] U. K. Pandit, S. A. G. De Graaf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 659
- [135] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 395  
H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 2045
- [136] P. v. R. Schleyer, T. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5174
- [137] J. J. Tufariello, A. C. Bayer, J. J. Spadaro, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 363
- [138] P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust, K. Fellenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 125  
W. F. Sliwinski, T. M. Su, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 133
- [139] M. Schlosser, *Tetrahedron*, **34** (1978) 3  
„Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry“, ed. By R. Filler and Y. Kobayashi, Kodansha Ltd. (Tokyo), Elsevier Biomedical Press, 1982, S. 1 und S. 33
- [140] W. R. Dolbier, Jr., *Acc. Chem. Res.*, **14** (1981) 195  
W. R. Dolbier, Jr., S. F. Sellers, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 2494
- [141] P. Crabbé, A. Cervantes, A. Cruz, E. Gealazzi, J. Iriarte, E. Velarde, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 6655  
P. Crabbé, J. L. Luche, J. C. Damiano, M. J. Luche, A. Cruz, *J. Org. Chem.*, **44** (1979) 2929
- [142] Y. Kobayashi, T. Taguchi, T. Terada, J.-i. Oshida, M. Morisaki, N. Ikekawa, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2023
- [143] Y. Kobayashi, T. Taguchi, M. Mamada, H. Shimizu, H. Murohashi, *Chem. Pharm. Bull.*, **27** (1979) 3123
- [144] Y. Kobayashi, T. Taguchi, S. Mitsunashi, T. Eguchi, E. Ohshima, N. Ikeawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **30** (1982) 4297
- [145] T. Taguchi, T. Takigawa, Y. Tawara, T. Morikawa, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **25** (1984) 5689
- [146] Y. Kobayashi, T. Morikawa, A. Yoshizawa, T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 5297
- [147] Y. Kobayashi, T. Taguchi, T. Morikawa, T. Takase, H. Takanashi, *J. Org. Chem.*, **47** (1982) 3232
- [148] W. R. Dolbier, Jr., B. H. Al-Sader, S. F. Sellers, H. Koroniak, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2138
- [149] T. Morikawa, M. Uejima, Y. Kobayashi, *Chem. Lett.*, (1988) 1407
- [150] Y. Kobayashi, T. Morikawa, T. Taguchi, *Chem. Pharm. Bull.*, **31** (1983) 2616
- [151] P. Saravanan, M. Chandrasekhar, R. Vijaya, V. K. Sinh, *Tetrahedron Lett.*, **39** (1998) 3091
- [152] P. K. Mandal, P. Dutta, S. C. Ray, *Tetrahedron Lett.*, **38** (1997) 7271
- [153] C. Johnstone, W. J. Kerr, J. S. Scott, *Chem. Commun.*, (1996) 341
- [154] P. Deslongchamps, P. Atlani, D. Fréhel, A. Malaval, C. Moreau, *Cand. J. Chem.*, **52** (1974) 3651
-

- 
- [155] W. Dmowski, M. Kamiński, *J. Fluorine Chem.*, **23** (1983) 207
- [156] W. H. Middleton, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 574
- [157] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. Aufl., 1986, S. 638
- [158] W. Bunge, *Eigenschaften und Reinigung der wichtigsten organischen Lösungsmitteln*, in: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 1/2, Hrsg.: E. Müller, Georg Thieme Verlag, 1959, S. 765
- [159] E. Krause, *Chem. Ber.*, **50** (1917) 1813
- [160] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 1, Hrsg.: Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1975, S. 222
- [161] H. C. Brown, J. B. Campbell, Jr., *J. Org. Chem.*, **45** (1980) 389
- [162] H. C. Brown, N. G. Bhat, V. Somayaji, *Organometallics*, **2** (1983) 1311
-