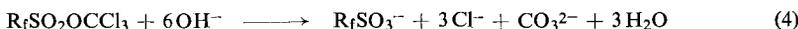


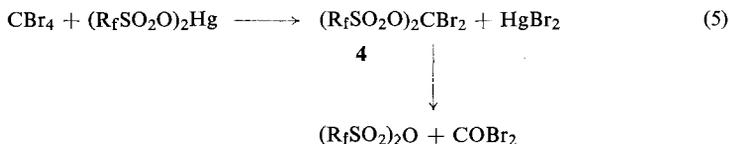
Das Nichtauftreten des Molekül-Ions ist typisch für perchlorierte Kohlenstoffverbindungen.

1 und **2** sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Mit Wasser sind sie nicht mischbar, an der Phasengrenze tritt aber Hydrolyse unter Bildung von COCl_2 , HCl und Perfluoralkansulfonsäure ein. Eine stärker als 0.1 *n* Lauge verseift sie im geschlossenen Gefäß langsam, aber quantitativ nach (4)



Die Alkylierungsfähigkeit der Ester wird zur Zeit untersucht.

Analoge Untersuchungen zur Darstellung von Tribrommethylestern schlugen fehl. So trat zwischen CBr_4 und Hg-Perfluoralkansulfonaten schon bei 0° Reaktion ein, jedoch ließ sich auch bei wechselnden Verhältnissen der Reaktionspartner das Monosubstitutionsprodukt $\text{R}_f\text{SO}_2\text{OCBr}_3$ nicht erhalten. Es entstand vielmehr stets Bromphosgen und Perfluoralkansulfonsäureanhydrid neben HgBr_2 . Offensichtlich entstand intermediär sofort Dibrom-bis-perfluoralkansulfonyloxy-methan (**4**), das sofort in Perfluoralkansulfonsäureanhydrid und COBr_2 zerfiel (5).



Für die Aufnahme des Massenspektrums von **2** danken wir Herrn Professor Dr. *H. Jonas* und Herrn Dr. *W. Meise* von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen. Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Trifluormethansulfonsäure-trichlormethylester (**1**)

a) 20.6 g (103 mMol) CBrCl_3 wurden mit 23.0 g (46.1 mMol) $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Hg}$ bei 0° unter absol. Feuchtigkeitsausschluß 12 Std. intensiv gerührt. Dann wurden i. Ölpumpen-Vak. alle bei Raumtemp. flüchtigen Reaktionsprodukte abdestilliert und anschließend fraktioniert destilliert. Es resultierten 19.3 g (72.2 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCCl}_3$ (**1**) (78.2%, Sdp.-740 122–123°).

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (267.5) Ber. C 8.98 Cl 39.78 S 11.99 Gef. C 8.7 Cl 40.7 S 12.0

Verseifungsäquiv. Ber. 6.00, Gef. 5.6.

b) 19.6 g (79.9 mMol) $CJCl_3$ wurden analog mit 20.0 g (40.1 mMol) $(CF_3SO_3)_2Hg$ umgesetzt und lieferten 11.5 g (41.3 mMol) **1** (52%).

c) 60 g (390.6 mMol) CCl_4 wurden mit 20.0 g (40.1 mMol) $(CF_3SO_3)_2Hg$ bei 80° 12 Stdn. gerührt und ergaben 10.0 g (37.4 mMol) **1** (46.6%).

Pentafluoräthansulfonsäure-trichlormethylester (2)

a) 19.8 g (100 mMol) $CBrCl_3$ wurden mit 27.0 g (45.0 mMol) $(C_2F_5SO_3)_2Hg$ wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 22.5 g (70.8 mMol) $C_2F_5SO_2OCCl_3$ (**2**) (78.6%), Sdp.₇₄₀ 135–136°; Sdp.₆₄ 64–65°.

$C_3Cl_3F_5O_3S$ (317.5) Ber. C 11.35 Cl 33.50 S 10.10 Gef. C 11.2 Cl 32.9 S 10.3

Verseifungsäquiv. Ber. 6.0, Gef. 5.9.

b) Analog wurden durch Umsetzung von 80 g (0.52 Mol) CCl_4 und 20 g (33.4 mMol) $(C_2F_5SO_3)_2Hg$ bei 80° in 12 Stdn. 8.1 g (25.5 mMol) **2** (38%) erhalten.

[546/68]