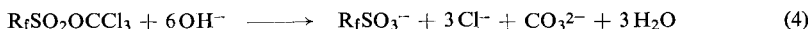


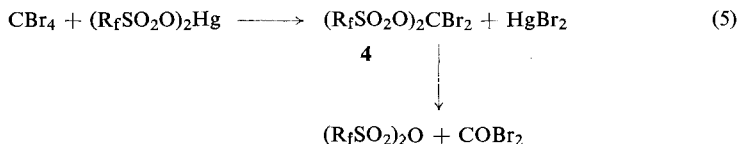
Das Nichtauftreten des Molekül-Ions ist typisch für perchlorierte Kohlenstoffverbindungen.

**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  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  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  $\text{CBr}_4$  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  $\text{HgBr}_2$ . Offensichtlich entstand intermediär sofort Dibrom-bis-perfluoralkansulfonyloxy-methan (**4**), das sofort in Perfluoralkansulfonsäureanhydrid und  $\text{COBr}_2$  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)  $\text{CBrCl}_3$  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.<sub>740</sub> 135–136°; Sdp.<sub>64</sub> 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]