

Josef A. Brocks, Robert Kosfeld, Peter Sartori und Martin Schmeißer*)

Zur Klärung der Substitutionsverhältnisse bei der Gasphasenfluorierung aliphatischer Carbonsäurefluoride

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 23. Dezember 1969)



Propionylfluorid und die bisher unbekanntenen Fluoride der Monofluorpropionsäuren wurden in der Gasphase mit elementarem Fluor umgesetzt, die Umsetzungsprodukte mit Hilfe der gezielten Synthese, der NMR- und Massenspektroskopie identifiziert und einige Derivate von neuen teilfluorierten Propionsäuren beschrieben. Eine radikalische Substitution von 2-ständigem Wasserstoff durch Fluor ist — entgegen den Erfahrungen früherer Autoren — durchaus möglich: siehe Schema S. 1696.

On the Evaluation of the Substitution Ratios in the Vapor Phase Fluorination of Aliphatic Acyl Fluorides

The vapor phase fluorination of propionyl fluoride and of the hitherto unknown fluorides of monofluoro propionic acids has been carried out. The reaction products were identified by means of synthesis, n. m. r. and mass spectroscopy. Derivatives of new partially fluorinated propionic acids are described. A radical substitution of hydrogen in position 2 is possible: see scheme on p. 1696.



Bei den bisher bekanntgewordenen Umsetzungen von elementarem Fluor mit aliphatischen Carbonsäurederivaten war eine Substitution von 2-ständigem Wasserstoff niemals dann beobachtet worden, wenn das Molekül neben diesem noch wenigstens 3-ständige Protonen enthielt. Dementsprechend isolierte Bockemüller¹⁾ als Substitutionsprodukte der Flüssigphasenfluorierung von Buttersäure und Isobuttersäure nur 3- und 4-monosubstituierte Säuren. Tedder²⁾ fand als Produkt der Umsetzung von Propionylfluorid mit elementarem Fluor lediglich das 3-Fluor-propionylfluorid. Über die Gasphasenfluorierung von Propionylfluorid und von Fluoriden der Monofluorpropionsäuren nach einem bereits von Fredenhagen und Cadenbach³⁾ konzipierten und von Bigelow⁴⁾ und Cady⁵⁾ vervollkommenen Verfahren werden wir im folgenden berichten.

*) Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Universität Dortmund.

1) W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. 506, 20 (1933).

2) J. M. Tedder, Chem. and Ind. 1955, 508.

3) K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 928 (1934).

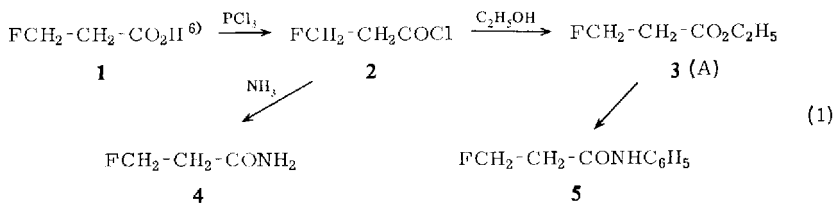
4) J. D. Calfee und L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 59, 2072 (1937); N. Fukuhara und L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 63, 789 (1941).

5) G. H. Cady, A. U. Grosse, E. J. Barber, L. Burger und Z. D. Shelton, Ind. Engng. Chem. 39, 290 (1947).

Die Umsetzung von Propionylfluorid mit F_2 bei erhöhter Temperatur (100°) lieferte – auch bei großem Überschuß an Propionylfluorid – nur gasförmige Zersetzungsprodukte, die nicht näher untersucht wurden.

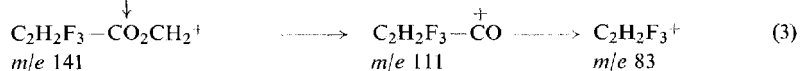
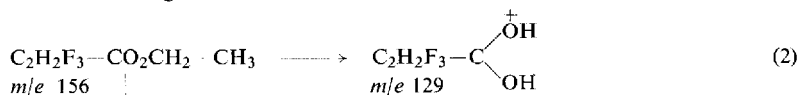
Wird Propionylfluorid hingegen bei Raumtemperatur mit Fluor im Unterschuß (mol. Verhältnis Propionylfluorid: $F_2 = 1 : 0.5$) umgesetzt, dann besteht das mit Äthanol veresterte Produktgemisch neben dem Ester aus dem Ausgangsfluorid aus 35% A, 23% B, 18% C, 12% D, 5% E, 3% F, 3% G und 1% H. Präparativ gaschromatographisch werden fünf Fraktionen isoliert, von denen die drei Hauptfraktionen bereits die reinen Verbindungen A, B und C darstellen.

A ist eine Verbindung der Zusammensetzung $C_5H_9FO_2$ und nach Aussage des IR-Spektrums ein Ester (Carbonylbande bei $1740/cm$). Siedepunkt, Brechungsindex, gaschromatographische Retentionszeit, 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren stimmen überein mit den Daten des Äthylesters **3** der 3-Fluor-propionsäure (**1**), der nach Schema (1) synthetisiert wurde:



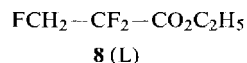
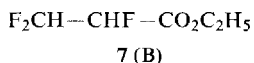
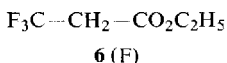
Das Anilid von A stimmt in Schmp. und Misch-Schmp. mit **5** überein. Für A trifft demnach Formulierung **3** zu.

Die Summenformel $C_5H_7F_3O_2$ von B, einer esterartig riechenden Verbindung, ergibt sich aus der Fluoranalyse und dem Massenspektrum, das einen Molekülpeak bei m/e 156 und die für den Abbau eines Trifluorpropionsäure-äthylesters charakteristischen Bruchstücke zeigt:



Die dublettierte Carbonylbande des Esters findet sich im IR-Spektrum bei 1770 bzw. $1740/cm$.

Die Zuordnung zu einem der drei möglichen isomeren Trifluorpropionsäure-äthylester **6**, **7** und **8** erfolgt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

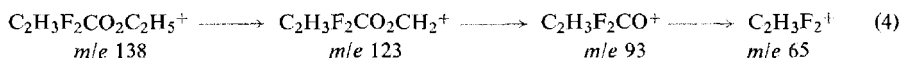


⁶⁾ E. Gryskiewicz-Trochimowski, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **66**, 431 (1947); **66**, 417 (1947).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist zwei Multipletts (m) im Intensitätsverhältnis 1 : 2 auf. Die zentrale Liniengruppierung bei $\delta +128$ ppm (CCl_3F int.) wird der an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebundenen CHF_2 -Gruppe, m bei $\delta +215$ ppm der $-\text{CHF}$ -Gruppe zugeordnet.

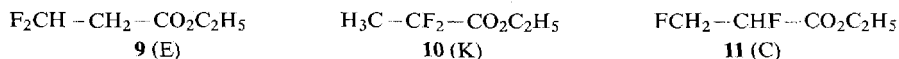
Das ^1H -NMR-Spektrum, das neben den Linien der Äthoxygruppe zwei überlagerte Multipletts gleicher Intensität bei $\delta 6.2$ ($-\text{CHF}_2$) und 5.2 ppm ($-\text{CHF}-$) zeigt, bestätigt die Formel 7 für B.

Die Summenformel $\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_2$ von C, einer esterartig riechenden Flüssigkeit, erhält man aus der Fluoranalyse und dem Massenspektrum, das einen Molekülpeak bei m/e 138 zeigt. Aus den Spitzen bei m/e 123, 93 und 65 folgt das Vorliegen einer Äthylestergruppe:

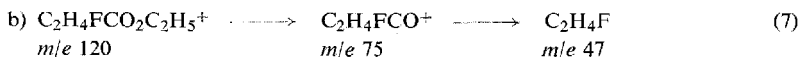
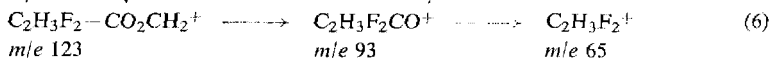
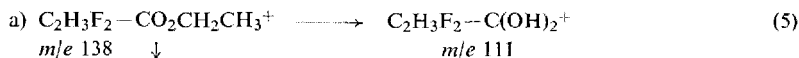


Die Anwesenheit der Estergruppe wird ferner durch das IR-Spektrum von C (dublettrierte Carbonylschwingungen bei 1761 und 1740/cm) bestätigt.

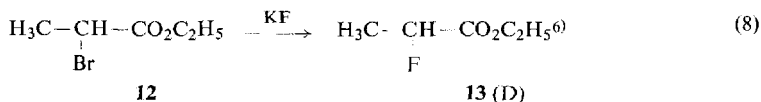
Den endgültigen Einblick in den Aufbau des Moleküls, d. h. die Entscheidung für einen der drei isomeren Difluorpropionsäure-äthylester **9**, **10** und **11**, bringt schließlich wiederum das ^{19}F -NMR-Spektrum. Es werden zwei Liniengruppen gleicher Intensität beobachtet (CClF_3 int.): $m +235$ ppm ($\text{CH}_2\text{F}-$), $m +202$ ppm ($-\text{CHF}-$). C ist demnach mit **11** identisch. **11** wird als Anilid charakterisiert.



Eine weitere Fraktion besteht zu etwa gleichen Teilen aus den in ihrem gaschromatographischen Verhalten außerordentlich ähnlichen Verbindungen D und E. Das Massenspektrum zeigt die für den Abbau einer Mischung aus einem Mono- und einem Difluorpropionsäure-äthylester charakteristischen Fragmente:



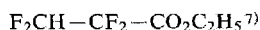
Der Gehalt an kovalent gebundenem Fluor ist entsprechend 1.54 Atome Fluor je Molekül. **13** wurde aus **12** synthetisiert und entsprach aufgrund IR-Untersuchung, gaschromatographischer Retentionszeit, ^{19}F - und ^1H -NMR-Befund der Substanz D.



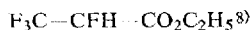
Im ^{19}F -NMR-Spektrum von Substanz E erscheint neben den bekannten Absorptionslinien von **13** bei $+118$ ppm (CClF_3 int.) ein für eine $\text{F}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ -Gruppe charakteristisches Multiplett ($J_{\text{FH}}^{\text{gem}} = 55$ Hz, $J_{\text{FH}}^{\text{vic}} = 16$ Hz), das in Übereinstimmung

steht mit dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$, dessen Liniengruppen bei δ 6.2 ($-\text{CHF}_2$ in Wechselwirkung mit $-\text{CH}_2-$) und 2.9 ppm ($-\text{CH}_2-$ in Wechselwirkung mit $-\text{CHF}_2$) gefunden werden. Für E trifft demzufolge Formel 9 zu. Reines 9 läßt sich aus dem veresterten Umsetzungsprodukt von 16 mit F_2 isolieren.

Die letzte Fraktion besteht aus den Verbindungen F, G und H im Mengenverhältnis 10 : 3 : 1. G und H sind nach Gaschromatogramm und $^{19}\text{F-NMR-Spektrum}$ identisch mit den bekannten Estern 14 und 15.



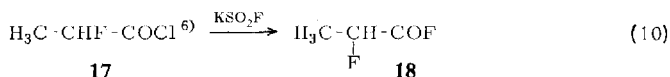
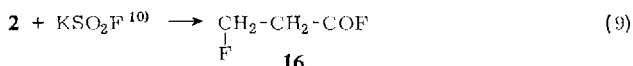
14 (G)



15 (H)

Das $^{19}\text{F-NMR-Spektrum}$ von F weist neben den Absorptionsbanden der Fluorkerne von 14 und 15 bei +76 ppm (CClF_3 int.) ein 1 : 2 : 1-Triplett ($J_{\text{FH}}^{\text{vic}} = 10.8$ Hz) auf, das einer mit zwei vicinalen Protonen koppelnden CF_3 -Gruppe zuzuschreiben ist. Gestützt wird dieser Befund durch das 1 : 3 : 3 : 1-Quartett bei δ 3.3 ppm ($J_{\text{HF}}^{\text{vic}} = 10.8$ Hz) im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$, das außerdem die charakteristischen Multipletts der Äthylestergruppe zeigt. F ist demnach identisch mit 6. Versuche zur gezielten Synthese dieses Esters nach *Musgrave*⁹⁾ führten zu einem Produkt, für das nicht Formel 6 zutrifft.

Analog zum Propionylfluorid setzten wir 16 und 18, die gemäß (9) und (10) zugänglich sind, mit F_2 um.



Als Umsetzungsprodukt von 16 mit F_2 (Fluorid: $\text{F}_2 = 1 : 0.4$) isolierten wir nach Veresterung mit Äthanol zu 2.3% (bez. auf 16) ein Gemisch aus 57.3% 9, 19.1% 7, 14.8% 11, 6.6% 6 und 2.2% 15. 9 kann — wie erwähnt — als reine Verbindung isoliert werden.

Entsprechend wurde als Reaktionsprodukt der Umsetzung von 18 mit F_2 nach Veresterung eine Fraktion fluorhaltiger Verbindungen erhalten, die neben viel 13 aus 44.6% 11, 26.4% K, 16.8% 7 und 12.2% L besteht. Das $^{19}\text{F-NMR-Spektrum}$ — aufgenommen an einem Produkt, das durch präparative Gaschromatographie weitgehend von 13 befreit ist — zeigt neben den bereits zugeordneten Absorptionsbanden von 11 und 7 drei zusätzliche Signale bei +103, +119 und +215 ppm (CClF_3). Die hochaufgelösten Banden bei +119 ($-\text{CF}_2-$) und +215 ppm ($-\text{CH}_2\text{F}$ mit $-\text{CF}_2-$ koppelnd) stimmen überein mit den Liniengruppen des nach (11) synthetisierten 20, wonach L mit 8 identisch sein dürfte. Das Signal bei +103 ppm — ein 1 : 3 : 3 : 1-Quartett äquidistanter Linien — wird einer $\text{H}_3\text{C}-\text{CF}_2$ -Gruppierung zugeordnet

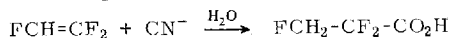
⁷⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. D. C. England), Amer. Pat. 280228, C. A. 52, 2052 e (1958).

⁸⁾ I. L. Knunyants, A. I. Shchenkotikhin und A. V. Fokin, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk. 1953, 282, C. A. 48, 5788 (1954).

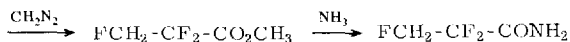
⁹⁾ F. Brown und W. K. R. Musgrave, J. chem. Soc. [London] 1953, 2087.

¹⁰⁾ F. Seel und L. Riel, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 (1955).

($J_{\text{FH}}^{\text{vic}} = 19.3 \text{ Hz}$). Die Kerne der CF_2 -Gruppe stehen lediglich mit den Protonen der Methylgruppe in Wechselwirkung, was in Übereinstimmung mit unserer Annahme steht, daß K der Formel **10** entspricht.

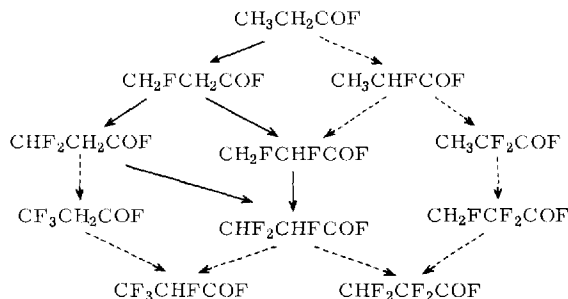
**19**

(11)

**20****21**

Die durchgeführten Umsetzungen haben in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten gezeigt, daß der Primärangriff bei der radikalischen Fluorierung des Propionsäurefluorids überwiegend in 3-Stellung erfolgt. Im Gegensatz zu der Annahme früherer Autoren wurde aber stets auch eine Substitution 2-ständiger Protonen beobachtet, die mit wachsendem Fluorgehalt der 3-Stellung an Bedeutung gewinnt. Zudem ist ein Ersatz sämtlicher Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom durch Fluor außerordentlich erschwert, so daß 2,3,3-Trifluor-propionsäure neben 3-Fluor-propionsäure als Hauptprodukt der Fluorierung auftritt. Eine Weiterfluorierung zu den Tetrafluorpropionsäuren tritt nur in ganz geringem Umfang auf, eine Perfluorierung wurde unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet. Mit steigendem Fluorierungsgrad scheint auch die Tendenz zur fluorierenden Spaltung des Moleküls zuzunehmen.

Demnach ergibt sich für den genealogischen Zusammenhang der Reaktionsprodukte folgendes Schema:



(\longrightarrow Hauptreaktion, $\cdots\cdots\longrightarrow$ Nebenreaktion)

Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die großzügige Gewährung von Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Gitterspektrometer 521 der Fa. Perkin-Elmer, die ^1H -NMR-Spektren mit dem hochauflösenden Spektrometer Typ A 60 der Fa. Varian, Palo Alto, bei 60 MHz und H_0 -Feld von 14090 Gauss und die ^{19}F -NMR-Spektren mit dem Gerät DA 60 derselben Firma bei 56.4 MHz und dem gleichen H_0 -Feld aufgenommen. Tetramethylsilan bzw. Trichlorfluormethan dienten als innere Standards^{*)}. Die Massen-

^{*)} Eine ausführliche Diskussion der NMR-Spektren erscheint in *Organic Magnetic Resonance*.

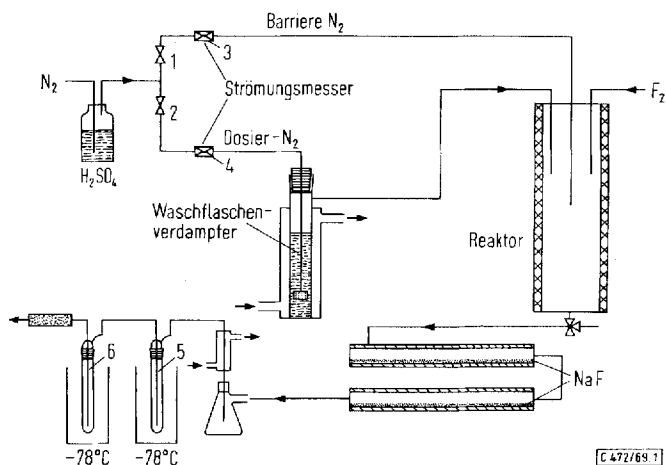
spektralen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. *H. Meise* von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, auf einem Atlas-MAT-Gerät CH 5 angefertigt. Ionisierungsenergie 70 eV.

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit dem Fraktometer F 6/2 TF der Firma Perkin-Elmer aufgenommen (50-m-Kapillarsäule mit Polypropylenglykol-Beschichtung, \varnothing 0.25 mm, Arbeitstemperatur 135°, Trägergas He, 1 atü \approx 154 cm³/Min.).

Die präparative Trennung wurde in dem präparativen Gaschromatographen APG 402 der Firma Dr. Hupte, Apparatebau, Karlsruhe, vorgenommen (4-m-Säule, \varnothing 40 mm, Füllung 20% Polypropylenglykol [MG 2000] auf Kieselgur 0.2 bis 0.3, Arbeitstemperatur 150°, Trägergas N₂, 1.4 atü \approx 800 cm³/Min.).

Die *Fluorierungen* wurden in der abgebildeten Apparatur nach einem an *Bigelow et al.*⁴⁾ angelehnten Verfahren durchgeführt. Ein über das Ventil 2 und den Strömungsmesser 4 dosierter N₂-Strom wird in den thermostatisierten Waschflaschenverdampfer geleitet und gelangt mit der zu fluorierenden Verbindung beladen in den Reaktor — ein 70 cm langes Kupferrohr (\varnothing 9 cm), das mit versilberter Kupferwolle gefüllt ist. Die in den Reaktionsraum einmündenden Kupferrohre für Fluor/N₂ bzw. Säurefluorid/N₂ sind im Innern des Reaktors rechtwinklig nach unten abgelenkt und wandseitig perforiert. Über Ventil 1 und den Strömungsmesser 3 wird ein kräftiger „Barriere-N₂-Strom“ von oben her in den Reaktor geleitet. Das in die Reaktion eingesetzte Fluor (Kali-Chemie AG, Hannover) wird einer Bombe entnommen und läßt sich — wahlweise mit Stickstoff verdünnt — über ein Nadelventil mit Rotationsströmungsmesser genau dosieren. Die das Reaktionsgefäß verlassenden Produkte werden über NaF geleitet und anschließend bei -78° ausgefroren. In großen Mengen entstehendes CF₄, COF₂ und C₂F₆ usw. wurde nicht isoliert.

Typischer Ansatz: Dosier-N₂: 4.0–35.0 l/Stde. (je nach Dampfdruck des Säurefluorids), Barriere-N₂: 58 l/Stde., *Fluor:* 3.2 l/Stde., Temperatur im Waschflaschensättiger: je nach Dampfdruck des Säurefluorids 20–60°, *Säurefluorid:* 20.0 g/Stde., Temperatur im Reaktor: max. 40°, Dauer: bis zu 8 Stdn. in ununterbrochener Folge. 100.0 g der in den Fällen 5 und 6 (s. Abbild.) anfallenden Flüssigkeit werden mit der gleichen Menge absol. *Äthanol* versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht in einer Polyäthylenflasche wird das *Estergemisch* durch Einrühren in Eiswasser wie üblich aufgearbeitet.



Für die Gasphasen-Fluorierungen verwendete Apparatur (s. Text)

1. *Propionylfluorid* + F_2 : 206.0 g (2.71 Mol) *Propionylfluorid* werden mit 51.5 g (1.35 Mol) F_2 umgesetzt. Das anfallende Estergemisch besteht aus 88.0 g (0.861 Mol) *Propionsäure-äthylester*, 22.1 g (0.183 Mol) *3-Fluor-propionsäure-äthylester* (3), 14.4 g (0.092 Mol) *2.3.3-Trifluor-propionsäure-äthylester* (7), 11.4 g (0.073 Mol) *2.3-Difluor-propionsäure-äthylester* (11), 7.7 g (0.056 Mol) *3.3-Difluor-propionsäure-äthylester* (9), 3.2 g (0.028 Mol) *2-Fluor-propionsäure-äthylester* (13), 1.7 g (0.010 Mol) *2.3.3.3-Tetrafluor-propionsäure-äthylester* (15), 2.0 g (0.013 Mol) *3.3.3-Trifluor-propionsäure-äthylester* (6) und 0.8 g (0.004 Mol) *2.2.3.3-Tetrafluor-propionsäure-äthylester* (14).

a) *3-Fluor-propionsäure-äthylester* (3): Sdp. 131.5°, n_D^{21} 1.3836.

1H -NMR der FCH_2-CH_2 -Gruppe: δ 4.67 ppm (m, $J_{HF}^{gem} = 47.0$, $J_H^{vic} = 6.0$ Hz, FCH_2-), 2.67 (m, $J_{HF}^{vic} = 26.0$, $J_H^{vic} = 6.0$ Hz, $-CH_2-$); $-^{19}F$ -NMR: δ +221 ppm (m, $J_{FH}^{gem} = 47.0$, $J_{FH}^{vic} = 26.0$ Hz, FCH_2-CH_2-).

IR (kap.): $\nu_{C=O}$ 1740/cm.

$C_5H_9FO_2$ (120.1) Ber. F 15.83 Gef. F 16.00

b) *3-Fluor-propionsäure-anilid* (5): Darst. durch Umsetzung von 2 mit *Anilinomagnesiumbromid* nach einer allgemeinen Vorschrift. Schmp. 109–110°.

$C_9H_{10}FNO$ (167.2) Ber. F 11.00 Gef. F 11.38

c) *2.3.3-Trifluor-propionsäure-äthylester* (7): Sdp. 130 \pm 2°, n_D^{21} 1.3585.

1H -NMR der $CH^1F^2F^3-CH^4F^5$ -Gruppierung: δ 6.2 ppm (m, $|J_{12}| = |J_{13}| = 53.0$, $|J_{14}| = 2.0$, $|J_{15}| = 12$ Hz, F_2CH-), 5.2 (m, $|J_{45}| = 46.3$, $|J_{42}| = 11.0$, $|J_{43}| = 15$, $|J_{41}| = 2.0$ Hz, $-CHF-$); $-^{19}F$ -NMR: δ +128 ppm (m, $|J_{12}| = |J_{13}| = 53.0$, $|J_{24}| = 11.0$, $|J_{34}| = 15$, $|J_{25}| = 11.9$, $|J_{35}| = 13$ Hz, F_2CH-), +215 (m, $|J_{45}| = 46.3$, $|J_{15}| = 12.0$, $0.5 \cdot (|J_{25}| + |J_{35}|) = 12.5$, $-CHF-$).

IR (kap.): $\nu_{C=O}$ 1770/cm.

$C_5H_7F_3O_2$ (156.1) Ber. F 36.54 Gef. F 36.54

d) *2.3.3-Trifluor-propionsäure-anilid*, dargestellt durch Umsetzung von 7 mit *grignardiertem Anilin*: Silberweiße Nadelchen aus Petroläther. Schmp. 70.5–71°.

$C_9H_8F_3NO$ (203.2) Ber. F 28.08 Gef. F 28.02

e) *2.3-Difluor-propionsäure-äthylester* (11): Sdp. 147°, n_D^{21} 1.3779.

^{19}F -NMR ($CH_2^1F^2-CH^3F^4-$): δ +235 ppm (m, $|J_{12}| = 47.1$, $|J_{23}| = 29.1$, $|J_{24}| = 11.3$ Hz, CH_2F-), +202 (m, $|J_{34}| = 48.5$, $|J_{24}| = 11.3$, $|J_{14}| = 24.8$ bzw. 27.4 Hz, $-CHF-$).

IR (kap.): $\nu_{C=O}$ 1761/cm.

$C_5H_8F_2O_2$ (138.1) Ber. F 27.54 Gef. F 27.55

f) *2.3-Difluor-propionsäure-anilid*: Silbrig glänzende Nadelchen vom Schmp. 60–60.5° (aus Petroläther).

$C_9H_9F_2NO$ (185.2) Ber. F 20.54 Gef. F 20.56

g) *2.3-Difluor-propionsäure-amid*: 1.00 g **II** werden unter Eiskühlung mit 2 ccm konz. NH_3 -Lösung versetzt und geschüttelt, bis die Mischung homogen ist. Das Wasser wird i. Vak. abdestilliert, der feste Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung mit A-Kohle behandelt. Farblose Nadelchen aus Benzol, Schmp. 64–65°.

$C_3H_5F_2NO$ (109.1) Ber. F 34.86 Gef. F 35.00

h) *3.3-Difluor-propionsäure-äthylester* (9): Sdp. 121 \pm 1°, n_D^{21} 1.3636.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}^1\text{F}_2-\text{CH}_2^3-$): δ 6.2 ppm (m, $|J_{12}| = 55.0$, $|J_{13}| = 5.0$ Hz, CHF_2-), 2.9 (m, $|J_{13}| = 5.0$, $|J_{23}| = 16.0$ Hz, $-\text{CH}_2-$); $^{19}\text{F-NMR}$: δ -118 ppm (m, $|J_{12}| = 55.0$, $|J_{13}| = 16.0$ Hz).

IR (kap.): $\nu_{\text{C=O}}$ 1740/cm.

i) 2-Fluor-propionsäure-äthylester (13): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3^1-\text{CH}_2^2\text{F}^3-$): δ 1.68 ppm (m, $|J_{12}| = 6.0$, $|J_{13}| = 23.0$ Hz, CH_3-), 4.99 (m, $|J_{23}| = 48.0$, $|J_{13}| = 23.0$ Hz, $-\text{CHF}-$); $^{19}\text{F-NMR}$: δ +186 ppm (m, $|J_{23}| = 48.0$, $|J_{13}| = 23.0$ Hz, $-\text{CHF}-$).

j) 2.3.3.3-Tetrafluor-propionsäure-äthylester (15): $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CF}_3^1-\text{CH}_2^2\text{F}^3-$): δ +78 ppm (m, $|J_{12}| = 7.2$, $|J_{13}| = 11.2$ Hz, CF_3-), +215 ppm (m, $|J_{23}| = 40.5$, $|J_{13}| = 11.2$ Hz, $-\text{CHF}-$).

k) 2.2.3.3-Tetrafluor-propionsäure-äthylester (14): $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CH}^1\text{F}_2^2-\text{CF}_2^3-$): δ +140 ppm (m, $|J_{12}| = 51.4$, $|J_{23}| = 6.9$ Hz, $\text{F}_2\text{CH}-$), +127 (m, $|J_{13}| = 5.2$, $|J_{23}| = 6.9$ Hz, $-\text{CF}_2-$).

l) 3.3.3-Trifluor-propionsäure-äthylester (6): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3^1-\text{CH}_2^2-$): δ 3.3 ppm (m, $|J_{12}| = 10.8$ Hz, $-\text{CH}_2-$); $^{19}\text{F-NMR}$: δ +76 ppm (m, $|J_{12}| = 10.8$ Hz, CF_3-).

2. 3-Fluor-propionylfluorid (16) + F_2 : 100.0 g (1.06 Mol) 16 werden mit 15.8 g (0.417 Mol) F_2 umgesetzt. Man isoliert nach Aufarbeitung ein Estergemisch, das aus 21.5 g (179.5 mMol) 3, 1.98 g (14.3 mMol) 9, 650 mg (4.16 mMol) 7, 550 mg (3.99 mMol) 11, 225 mg (1.44 mMol) 6 und 75 mg (0.43 mMol) 15 besteht.

3. 2-Fluor-propionylfluorid (18) + F_2 : 100.0 g (1.06 Mol) 18 werden mit 23.75 g (625 mMol) F_2 umgesetzt. Das veresterte Reaktionsprodukt besteht aus 29.45 g (245.5 mMol) 13, 242 mg (1.75 mMol) 11, 140 mg (1.02 mMol) 10, 102 mg (0.66 mMol) 7 und 66 mg (0.42 mMol) 8.

a) 2.2.3-Trifluor-propionsäure-äthylester (8): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_2^1\text{F}_2-\text{CF}_2^3-$): δ 4.77 ppm (m, $|J_{12}| = 45.5$, $|J_{13}| = 12.2$ Hz, FCH_2-); $^{19}\text{F-NMR}$: δ +215 ppm (m, $|J_{12}| = 45.5$, $|J_{23}| = 15.8$ Hz, FCH_2-), +119 (m, $|J_{13}| = 12.2$, $|J_{23}| = 15.8$ Hz, $-\text{CF}_2-$).

b) 2.2-Difluor-propionsäure-äthylester (10): $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{CH}_3^1-\text{CF}_2^2-$): δ +103 ppm (m, $|J_{12}| = 19.3$ Hz, $-\text{CF}_2-$).

Darstellung der Test- und Ausgangssubstanzen

15 wurde nach Knunyants et al.⁸⁾ und 14 nach England⁷⁾ dargestellt. 1, 13 und 19 sind in Anlehnung an Gryskiewicz-Trochimowski⁶⁾, Woolford et al.¹¹⁾ bzw. Elkik¹²⁾ zugänglich.

3-Fluor-propionylchlorid (2): 100.0 g (1.09 Mol) 3-Fluor-propionsäure (1)⁶⁾ werden bei Raumtemp. mit 60.0 g (0.44 Mol) PCl_3 vermischt, nach 24 Stdn. von der phosphorigen Säure dekantiert und 2 i. Vak. destilliert. 40.0 g (33%) einer wasserklaren, zu Tränen reizenden Flüssigkeit. Sdp. 110° (Zers.), Sdp.₂₅ 34°, n_D^{25} 1.404.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{ClFO}$ (110.5) Ber. Cl 32.10 F 17.19 Gef. Cl 32.15 F 17.15

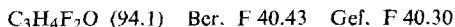
3-Fluor-propionsäureamid (4): In eine Lösung von 0.50 g (4.53 mMol) 2 in 10 ccm Dioxan wird unter Kühlung NH_3 eingeleitet, bis ein kristalliner Brei entstanden ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgekocht. Aus der ätherischen Lösung kristallisieren 370 mg (4.10 mMol) (90%) Amid in farblosen, an der Luft zerfließenden Tafeln, Schmp. 39.5–40°.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{FNO}$ (91.1) Ber. C 39.56 H 7.03 F 20.88 Gef. C 39.13 H 7.02 F 20.72

11) F. L. M. Pattison, J. B. Stothers und R. G. Woolford, J. Amer. chem. Soc. 78, 2257 (1956).

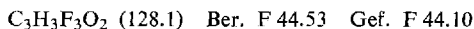
12) E. Elkik, Bull. Soc. chim. France 1964 (9), 2254.

3-Fluor-propionylfluorid (16): In Anlehnung an ein von Seel¹⁰⁾ angegebenes Verfahren werden 100.0 g (0.91 Mol) **2** mit 200 g (1.64 Mol) *Kaliumfluorosulfinat* zu einem Brei vermischt und 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Durch Vakuumdestillation werden 75.0 g (88.5%) einer stechend riechenden Flüssigkeit erhalten, Sdp. 90° unter teilweiser Zersetzung, Sdp.₁₂₅ 46°, n_D^{25} 1.338.



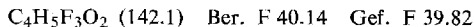
2-Fluor-propionylfluorid (18): 160.0 g (1.31 Mol) *Kaliumfluorosulfinat* werden mit 100.0 g (0.91 Mol) *2-Fluor-propionylchlorid* (**17**)⁶⁾ zu einem Brei vermischt und 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. **18** läßt sich durch Destillation gewinnen: 80.0 g (94%) einer wasserklaren, stechend riechenden Flüssigkeit, Sdp. 54–54.5°, $n_D^{20.5}$ 1.320.

2.2.3-Trifluor-propionsäure (19): In Anlehnung an Arbeiten von England⁷⁾ werden in einem 500-ccm-Autoklaven 57.0 ccm Acetonitril, 57.0 ccm *Wasser*, 36.0 g (0.74 Mol) *Natriumcyanid* und 60.0 g (0.73 Mol) *Trifluoräthylen* 60 Stdn. bei 130° geschüttelt, wobei der Druck von anfänglich 30 auf 13 atü absinkt. Das braunschwarze, ölige Reaktionsprodukt wird in 200 g 50proz. *Schwefelsäure* eingerührt und die Lösung 24 Stdn. mit Äther perforiert. Es werden 15.0 g einer klaren Flüssigkeit erhalten, die zu etwa gleichen Teilen aus Ameisensäure und **19** besteht. 10.0 g des Gemischs werden mit 10.0 g *Phosphortrichlorid* versetzt. Unter stürmischer Gasentwicklung bildet sich eine homogene Phase, aus der sich neben überschüssigem PCl_3 3.2 g (25 mMol) nahezu reines **19** abdestillieren lassen, entsprechend einer Gesamtausbeute von 5%. Sdp. (nach Redestillation) 156–158°.



2.2.3-Trifluor-propionsäure-methylester (20): 5.0 g des aus Ameisensäure und **19** bestehenden Gemischs werden mit *Diazomethan*-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt und die erhaltene Lösung fraktioniert destilliert. 1.5 g **20**, Sdp. 119–120°, n_D^{20} 1.344.

¹H-NMR ($\text{CH}_2^1\text{F}^2-\text{CF}_2^3-$): δ 4.77 ppm (m, $|J_{12}| = 45.5$, $|J_{13}| = 12.2$ Hz, FCH_2-); ¹⁹F-NMR: δ +215 ppm (m, $|J_{12}| = 45.5$, $|J_{23}| = 15.8$ Hz, FCH_2-), -119 (m, $|J_{13}| = 12.2$, $|J_{23}| = 15.8$ Hz, $-\text{CF}_2-$).



2.2.3-Trifluor-propionsäure-amid (21): 0.5 g **20** werden mit 0.8 g gekühltem konz. *Ammoniak* versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird der wäßrige Anteil i. Vak. abdestilliert und der viskose Rückstand sublimiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 44–45°.

