

## Notizen

### Fluorierung ungesättigter Aldehyde mit Schwefeltetrafluorid

Alois Haas\*, Rita Plümer und Achim Schiller

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 5. September 1984

#### Fluorination of Unsaturated Aldehydes with Sulfur Tetrafluoride

Fluorination of unsaturated aldehydes **1** with SF<sub>4</sub> in the presence of KF at 20°C leads to the corresponding difluoromethyl-substituted compounds **2** in various yields. Dehydrohalogenation of 1-bromo-1-(difluoromethyl)- (**2b**) or 1-bromo-1-(trifluoromethyl)cyclohexane (**5b**) gives 1-(difluoromethyl)- (**2a**) or 1-(trifluoromethyl)-1-cyclohexene (**5c**), respectively.

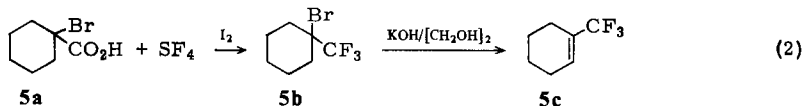
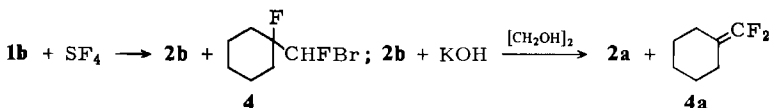
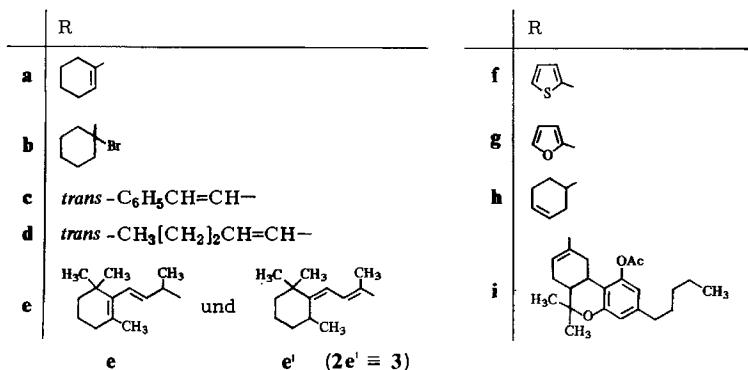
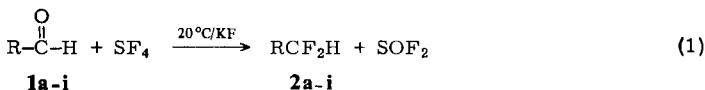
Die selektiven fluorierenden Eigenschaften von SF<sub>4</sub> gestatten den gezielten metathetischen Austausch von funktionellen Gruppen gegen Fluor. So lassen sich z.B. ≡C—OH in ≡CF, =C(O) in =CF<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>H in CF<sub>3</sub> umwandeln<sup>1,2</sup>. Die Fluorierbarkeit der Aldehydfunktion mit SF<sub>4</sub> ist wenig untersucht worden<sup>3</sup>. Sie gelang bisher nicht mit α,β-ungesättigten Aldehyden. *Tadanier* und *Cole*<sup>4</sup> berichteten, daß α,β-ungesättigte Ketofunktionen in Steroiden mit SF<sub>4</sub> nicht zu den gewünschten CF<sub>2</sub>-Verbindungen reagieren, obgleich die entsprechenden gesättigten Verbindungen sich fluorieren lassen. Benzaldehyd reagiert zwar in Gegenwart von Lewis-Säuren (HF, BF<sub>3</sub>), mit SF<sub>4</sub> zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHF<sub>2</sub><sup>1</sup>, aber die Lewis-Säure-empfindlichen α,β-ungesättigten Aldehyde ließen sich nicht entsprechend umsetzen<sup>5</sup>.

Am Beispiel von 1-Cyclohexen-1-carboxaldehyd (**1a**) konnte gezeigt werden, daß die Fluorierung zu 1-(Difluormethyl)-1-cyclohexen (**2a**) in 43proz. Ausbeute möglich ist. Zur erfolgreichen Fluorierung von ungesättigten Aldehyden müssen folgende Reaktionsbedingungen eingehalten werden: Verzicht auf ein Lösungsmittel, Zugabe von wasserfreiem KF, Verwendung eines dreifachen molaren Überschusses an SF<sub>4</sub>, niedrige Reaktionstemperatur (20°C), Mindestreaktionszeit 48 h, gute Durchmischung und extrem wasserfreies Arbeiten sowie säurefreie Aufarbeitung. Unter diesen Bedingungen gelang die Fluorierung der in Gl. (1) aufgeführten Aldehyde.

Das bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit CF<sub>2</sub>CICO<sub>2</sub>Na und Tributylphosphan mit 1.4proz. Ausbeute<sup>6</sup> sich bildende **2a** ist auch durch Fluorierung von **1b** mit SF<sub>4</sub> zu **2b** und anschließende HBr-Abspaltung mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 130°C bzw. KOH in Ethylenglycol bei 160°C zugänglich. Neben **2b** entstehen noch 56% 1-(Bromfluormethyl)-1-fluorcyclohexan (**4**). Bei der HBr-Abspaltung vor allem mit KOH fallen 49% (Difluormethylen)cyclohexan<sup>6</sup> (**4a**) an. Analog konnte 1-Bromcyclohexancarbonsäure (**5a**) in Gegenwart katalytischer Mengen Iod mit SF<sub>4</sub> zu 1-Brom-1-(trifluormethyl)cyclohexan (**5b**) umgesetzt werden, das mit KOH zu 1-(Trifluormethyl)-1-cyclohexen (**5c**) dehalogeniert werden konnte.

Am Beispiel der Umwandlung von **1h** in **2h** untersuchten wir die Effektivität der Fluorierungsmittel SF<sub>4</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NSF<sub>3</sub> und CHFClCF<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Unter vergleichbaren Reaktions-

bedingungen ist  $\text{SF}_4$  den anderen Agentien überlegen. So erhält man mit  $\text{SF}_4$  72%, mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSF}_3$  39% und mit  $\text{CHFClCF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  31% **2h**. Unter den angegebenen Bedingungen ist  $\text{SF}_4$  ein gutes Agens zur Fluorierung ungesättigter Aldehyde. Die Reaktionen von **1a**, **e** und **h** mit  $\text{SF}_4$  zu 43% **2a**, 71% **2e** und 72% **2h** zeigen, daß die Stellung der Doppelbindungen in einem ungesättigten Aldehyd lediglich die Ausbeute, nicht jedoch die grundsätzliche Fluorierbarkeit beeinflußt. Die Verbindungen **2a** und **c-h** neigen zur Polymerisation und müssen HF-frei aufbewahrt werden. In Anwesenheit von wasserfreiem KF unter Luftausschluß und unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  sind sie eine längere Zeit stabil.



## Experimenteller Teil

IR-Spektren: (als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten): Gitterspektrophotometer Perkin Elmer 125 und 325; Schultern und schwache Banden sind nicht aufgeführt. – NMR-Spektren: Bruker WM 250 und WM 80;  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR: interner Standard  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $^{19}\text{F}$ -NMR: interner Standard  $\text{CCl}_3\text{F}$ ; Lösungsmittel stets  $\text{CDCl}_3$ . – Massenspektren: Varian MAT CH 4 oder 7, 70 eV, Emission 100  $\mu\text{A}$ .

Alle Fluorierungsreaktionen erfolgen in einem Edelstahlautoklaven, wobei die  $\text{SF}_4$ -Zugabe und Dosierung an einer Edelstahlvakuumapparatur vorgenommen wurde. Die Trocknung des verwendeten KF erfolgte bei  $250^\circ\text{C}$  (48 h) i.Vak. Es wird in einer Glovebox eingefüllt und nochmals im Autoklav bei  $250^\circ\text{C}$  (6 h) ausgeheizt.

Tab. 1. Zur Umsetzung von **1a-h** mit SF<sub>4</sub> und Analysen

Aldehyd (g)	Produkt (% Ausb.)	Sdp. °C (Reaktionszeit, h)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Reinigungsmethode	
<b>1a</b> (5.5)	<b>2a</b> (43)	120 (48)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> (132.2)	Ber. 63.6 Gef. 60.4	7.6 7.4	
<b>1b</b> (9.8)	<b>2b</b> (14.3 <sup>bb</sup> )	168 <sup>aa</sup> $\Delta H_{\text{verd.}} = 47.5 \text{ KJ mol}^{-1}$ Tr.-K. = 107.7 JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> BrF <sub>2</sub> (213.1)	Ber. 39.5 Gef. 39.5	5.2 5.4	Gemisch aus <b>2b</b> und <b>4</b> siedet bei 41–43°C/2 Torr
<b>1b</b> (9.8)	<b>4</b> (55.6 <sup>bb</sup> )	178 <sup>aa</sup> $\Delta H_{\text{verd.}} = 48.4 \text{ KJ mol}^{-1}$ Tr.-K. = 107.2 JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> BrF <sub>2</sub> (213.1)	Ber. 39.5 Gef. 39.6	5.2 5.3	GC: 1.6 m × 6 mm-Glässäule mit 10% OV 275 auf Chromosorb P-AW 45–60 mesh bei 140°C; 80 ml He/min
<b>1c</b> (6.6)	<b>2c</b> (66)	— (72)	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> F <sub>2</sub> (154.2)	Ber. 70.1 Gef. 69.5	5.2 5.4	GC: 4.5 m × 6 mm-Glässäule mit 10% OV 17 auf Chromosorb P-AW, 45–60 mesh bei 210°C, 80 ml He/min
<b>1d</b> (4.9)	<b>2d</b> (59)	— (72)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> (120.1)	Ber. 60.0 Gef. 60.8	8.4 8.1	Gaschromatographische Trennung: 3 m × 6 mm-Glässäule mit 10% OV 17 auf Volaspher Al, 60–80 mesh bei 60°C, 80 ml He/min
<b>1e<sup>e</sup></b> (4.12)	<b>2e<sup>d</sup></b> + <b>3<sup>d</sup></b> (71)	— (72) <sup>bb</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub> (228.3)	Ber. 73.65 Gef. 73.2	9.7 9.4	LC: 200 × 20 mm, Kieselgel 60, 0.065–0.2 mm Pentan/Aceton (10:1) <sup>e</sup>
<b>1f</b> (5.6)	<b>2f</b> (73)	— (72)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> S (134.1)	Ber. 44.8 Gef. 44.6	3.0 <sup>d</sup> 2.9	GC: Bei 150°C wie bei <b>2c</b> angegeben
<b>1g</b> (4.9)	<b>2g</b> (17)	— (72)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> O (118.1)	Ber. 50.9 Gef. 51.1	3.4 3.4	GC: 4.5 m × 6 mm-Glässäule mit 10% OV 17 Chromosorb P-AW, 45 bis 60 mesh bei 100°C, 80 ml He/min <sup>ff</sup>
<b>1h</b> (5.5)	<b>2h</b> (72)	129 (48)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> (132.2)	Ber. 63.6 Gef. 63.6	7.6 7.8	Wie bei <b>1a</b> angegeben

<sup>a)</sup> Extrapoliert. — <sup>b)</sup> Umsetzung wurde mit 8.1 g (75 mmol) SF<sub>4</sub> vorgenommen. Das Gemisch wird innerhalb von 10 h auf 20°C erwärmt und anschließend aufgearbeitet. — <sup>c)</sup> Gemisch aus *trans*-2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-butenal (**1e**) und *trans*-2-Methyl-4-(2,2,6-trimethylcyclohexenyliden)-2-butenal (**1e'**). — <sup>d)</sup> Gemisch aus *trans*-1,1-Difluor-2-methyl-4-(2,2,6-trimethylcyclohexenyliden)-2-buten (**2e'** ≡ **3**) und *trans*-4,4-Difluor-3-methyl-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1-buten (**2e**), das gaschromatographisch in analytischen Mengen aufgetrennt werden konnte. Beide Produkte konnten lediglich spektroskopisch charakterisiert werden. — <sup>e)</sup> Die Auftrennung des so gereinigten Isomeren gemisches erfolgte an einer Lobar-Fertigsäule 10401, Größe B (310–25), Li Chromrep Si 60 (40–63 m) der Firma Merck/Darmstadt; Laufmittel *n*-Pentan. — <sup>f)</sup> Ber. S 23.9; Gef. S 23.5. — <sup>ff)</sup> Das so vorgereinigte Produkt wird anschließend auf einer 3 m × 6 mm-Glässäule mit 20% PPG auf Chromosorb P-AW, 45–60 mesh bei 120°C, 60 ml He/min, gereinigt. — <sup>g)</sup> Bei 50°C.

1-Bromcyclohexan-1-carboxaldehyd (**1b**) und 1-Cyclohexen-1-carboxaldehyd (**1a**) werden nach *Fuqua et al.*<sup>6)</sup> und 3'-O-Acetyl-7-oxo- $\Delta^6$ -tetrahydrocannabinol (**1i**) nach *Inayama et al.*<sup>7)</sup> hergestellt.

*Fluorierung der Aldehyde 1a–h zu den Difluorverbindungen 2a–h:* In einem ausgeheizten, mit Edelstahlwendeln beschickten, 0,2 l fassenden Autoklaven aus V<sub>4</sub>A-Stahl werden 8,7 g (150 mmol) i. Vak. gut getrocknetes KF eingebracht, wie oben angegeben ausgeheizt und anschließend bei  $-196^\circ\text{C}$  50 mmol Aldehyd **1** sowie 16,2 g (150 mmol) SF<sub>4</sub> einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt und danach 48–72 h auf einer Schüttelmaschine gut geschüttelt. Nachfolgend werden die flüchtigen Bestandteile bei  $-35^\circ\text{C}$  i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand wird in absol. CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Das suspendierte KF wird abfiltriert und das Filtrat sofort unter Rühren in eine 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung getropft. Die organische Phase wird abgetrennt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. In Anwesenheit von wasserfreiem KF wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand gereinigt. Tab. 1 enthält Ausgangsverbindung, Produkt, Reinigungsverfahren, Ausbeuten, Siedepunkte und Analysen. In Tab. 2 werden IR-, NMR- und Massenspektren angegeben.

*Fluorierung von 1i\*) zu 3'-O-Acetyl-7,7-difluor- $\Delta^6$ -tetrahydrocannabinol (2i):* 74 mg (0,20 mmol) **1i** werden mit 2,16 g (20 mmol) SF<sub>4</sub> in einen ausgeheizten, 1,16 g (20 mmol) KF enthaltenden 15-ml-Edelstahlautoklaven, der mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlt wird, kondensiert. Anschließend werden 3 ml wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzukondensiert. Das Reaktionsgefäß wird langsam auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt und danach 72 h intensiv geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wird der Autoklav auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt, und die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in absol. CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und die Lösung mit 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und <sup>1</sup>H- bzw. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht (s. Tab. 2).

#### *Dehydrohalogenierung von 2b*

a) *Mit KOH/Ethylenglycol:* 2,5 g (45 mmol) KOH werden unter Erwärmen in 10 ml Ethylenglycol gelöst. Nach Abkühlen wird mit 3,0 g (14 mmol) **2b** versetzt und mit aufgesetzter Zincke-Apparatur auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt, so daß die entstehenden Produkte direkt überdestillieren können. In der Vorlage sammelt sich eine trübe, farblose Flüssigkeit, die über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert wird. Ausb. 0,90 g (49%) **4a**<sup>6)</sup> und 0,55 g (30%) **2a**. Die physikalischen Daten beider Stoffe stimmen mit Literaturangaben überein.

b) *Mit N,N-Dimethylanilin:* 3,0 g (14 mmol) **2b** werden mit 5,0 g (41 mmol) Dimethylanilin wie oben angegeben auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt. Entsprechend wird aufgearbeitet. Ausb. 0,61 g (33%) **2a**. **4** bildet sich hierbei nur in sehr geringen Mengen.

*1-Brom-1-(trifluormethyl)cyclohexan (5b):* In einem 300-ml-Edelstahlautoklaven werden 5,0 g (24 mmol) **5a** und eine Spatelspitze Iod eingefüllt und darauf bei  $-196^\circ\text{C}$  i. Vak. 10,4 g (96 mmol) SF<sub>4</sub> kondensiert. Das Gemisch wird auf  $130^\circ\text{C}$  (15 h) erhitzt und nach dem Abkühlen i. Vak. fraktioniert kondensiert. Hierbei sammeln sich **5b** und Iod in der auf  $-110^\circ\text{C}$  gekühlten Falle. Das Kondensat wird in Ether aufgenommen, die Lösung mit wäßriger KF-Lösung zur Entfernung von HF gewaschen und anschließend mit NaHCO<sub>3</sub>/

\*) Für die Bereitstellung von 7-Oxo- $\Delta^6$ -tetrahydrocannabinol und **1i** danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Binder, Institut für Physiologische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, sehr herzlich.

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt. Die organische Phase wird danach abgetrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 56–57°C/18 Torr, Ausb. 2.4 g (43%). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.6–2.05 (m, 10H). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = –78.7 (s, 3 F).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>BrF<sub>3</sub> (231.1) Ber. C 36.4 H 4.4 Gef. C 37.0 H 4.3

*1-(Trifluormethyl)-1-cyclohexen (5c)*: 1.8 g (32 mmol) KOH werden unter Erwärmen in 7 ml Ethylenglycol gelöst. Nach Abkühlen wird mit 3.0 g (13 mmol) **5b** versetzt. Bei 150°C destilliert eine trübe Flüssigkeit über, die über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und mittels GC gereinigt wird. Vortrennung: 1.80 m × 6 mm-Säule, 10% OV 275 auf Chromosorb P-NAW, 45–60-

Tab. 2. Spektroskopische Daten der neu hergestellten Verbindungen **2a–h**, **3**, **4** und **5**  
[MS: *m/e* (rel. Intensität %)]

	IR (cm <sup>-1</sup> )	MS (M <sup>+</sup> )	<sup>19</sup> F-NMR (δ)
<b>2a</b>	3080 (m), 1655 (m), 1320 (s), 1205 (vs, br), 1150 (m), 930 (s), 755 (vs, br)	132 (9)	–115.6 <sup>a)</sup> (d; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz)
<b>2b</b>	2940 (s), 1450 (s), 1350 (s), 1250 (s), 1160 (vs), 1100 (vs), 1050 (vs), 950 (s), 760 (vs), 660 (s), 550 (m), 490 (m)	214/212 (2)	–121.2 (d; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz)
<b>4</b>	2920 (vs), 1450 (s), 1370 (s), 1260 (m), 1150 (s), 1100 (s), 1040 (vs), 960 (s), 760 (s), 740 (m), 690 (m), 650 (m), 470 (m)	214/212 (1)	–145.2 (dd; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 49; <sup>3</sup> J <sub>F,F</sub> = 20 Hz; 1 F), –166.8 (m; 1 F)
<b>2c</b>	3080 (s), 1320 (m), 1175 (vs), 1150 (vs), 865 (m), 770 (vs, br)	154 (100)	–108.3 (d von m; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 55.5 Hz)
<b>2d</b>	3010 (s), 1680 (m), 1160 (vs, br), 1135 (vs), 810 (m), 740 (s)	120 (100)	–110.24 (dddt; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56; <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> = 7.6; <sup>4</sup> J <sub>H,F</sub> = 3.8; <sup>5</sup> J <sub>H,F</sub> = 3.8 Hz)
<b>2e</b>	3010 (m), 1275 (s), 1155 (vs), 1140 (vs, br), 910 (vs), 740 (vs, br)	228 (28)	–121.0 (d; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56.15 Hz)
<b>3</b>	3040 (s), 1290 (s), 1165 (vs), 1130 (vs), 945 (s), 740 (s)	228 (24)	–123.1, –125.1 <sup>b)</sup> (ABXY; J <sub>A,B</sub> = 276.2; J <sub>A,X</sub> = 56.9; J <sub>A,Y</sub> = 15 Hz)
<b>2f</b>	3140 (m), 1550 (s, br), 1255 (vs), 1225 (vs), 1180 (s), 875 (vs), 780 (vs)	134 (100)	–99.23 (d von m; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz)
<b>2g</b>	3140 (m), 1610 (s), 1275 (vs), 1270 (vs), 1110 (vs, br), 890 (vs), 780 (vs)	118 (100)	–140.0 (d von m; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 53.7 Hz)
<b>2h</b>	3040 (s), 1150 (vs, br), 1110 (s), 935 (s), 750 (vs, br)	132 (91)	–123, –124 <sup>b)</sup> (ABXY; J <sub>A,B</sub> = 279.2; J <sub>A,X</sub> = 57; J <sub>A,Y</sub> = 12 Hz)
<b>2i</b>	–	–	–116.7 (d von m; <sup>1</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	<sup>1</sup> H-NMR (δ)	<sup>13</sup> C-NMR (δ)
2a	1.65, 2.10 (m; 4H), 5.84 (t; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz; 1H), 5.93 (m; 1H) <sup>a)</sup>	19.8–26.3 (m; 4C), 117.4 (td; <sup>1</sup> J <sub>C,F</sub> = 234, <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 180 Hz), 131.0 (d; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 156 Hz), 131.7 (t; <sup>2</sup> J <sub>C,F</sub> = 22 Hz)
2b	1.65–2.0 (m; 10H), 5.6 (t; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz, 1H)	—
4	1.55–2.05 (m; 10H), 6.2 (dd; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 49; <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> = 10 Hz; 1H)	—
2c	6.45 (m; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 55.5; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 6 Hz; 1H), 6.52 (m; 1H), 6.97 (m; 1H), 7.59 (m; 5H)	120.2 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 160.2; <sup>2</sup> J <sub>C,F</sub> = 24.8 Hz), 127.1–129.2 (m; 5C), 133.9 (s), 137.0 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 152.6; <sup>3</sup> J <sub>C,F</sub> = 12.4 Hz)
2d	0.94 (t; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.5 Hz; 3H), 1.47 (m; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.3; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.6 Hz; 2H), 2.13 (m; 2H), 5.63 (m; 1H), 5.97 (td; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 6.2 Hz; 1H), 6.07 (m; 1H)	13.4 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 124.6 Hz), 21.5 (t; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 125.9 Hz), 33.9 (t; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 127.8 Hz), 115.6 (tdd; <sup>1</sup> J <sub>C,F</sub> = 232.7; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 185; <sup>3</sup> J <sub>C,H</sub> = 7.6 Hz), 123.4 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 158.3; <sup>2</sup> J <sub>C,F</sub> = 23.8 Hz), 140.0 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 148.8; <sup>3</sup> J <sub>C,F</sub> = 11.4 Hz)
2e	0.8–1.8 (m, 10H), 1.30 (s; 3H), 1.48 (s; 6H), 6.12 (m; 2H), 6.52 (td; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56.9; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 2 Hz; 1H)	1.0 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 112 Hz), 14.0 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 115 Hz), 28.1 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 123 Hz), 26.8 (s), 32.5 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 123 Hz), 112.6 (td; <sup>1</sup> J <sub>C,F</sub> = 233; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 184 Hz), 127.8 (d; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 156 Hz), 134.5 (d; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 158 Hz), 136.2 (s), 140.2 (s)
3	1.1–1.8 (m; 10H), 0.98 (s; 3H), 1.48 (s; 6H), 5.61 (td; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56.9; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 4.27 Hz; 1H), 5.96 (m; 2H)	19.3 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 122 Hz), 19.8 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 126 Hz), 26.8 (s), 28.5 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 123 Hz), 33.8 (q; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 123 Hz), 118.4 (td; <sup>1</sup> J <sub>C,F</sub> = 243.8; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 186.8 Hz), 128.8 (s), 129.2 (s), 130.4 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 155; <sup>3</sup> J <sub>C,F</sub> = 5.1 Hz), 131.5 (d; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 148 Hz)
2f	6.52 (t; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz; 1H), 6.72 (m; 1H), 6.97 (m; 1H), 7.04 (d; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 4.9 Hz; 1H)	111.6 (tdd; <sup>1</sup> J <sub>C,F</sub> = 234.6; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 189; <sup>3</sup> J <sub>C,H</sub> = 3.8 Hz), 126.8 (d von m; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 169.8; <sup>3</sup> J <sub>C,H</sub> = 3.8 Hz), 127.9 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 175.5; <sup>3</sup> J <sub>C,F</sub> = 7.6 Hz), 128.2 (d von m; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 185; <sup>2</sup> J <sub>C,H</sub> = 9.5 Hz), 135.9 (t; <sup>2</sup> J <sub>C,F</sub> = 25.7 Hz)
2g	6.40 (m; 1H), 6.60 (m; 1H), 6.62 (t; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 54 Hz; 1H), 7.43 (m; 1H)	108.45 (td; <sup>1</sup> J <sub>C,F</sub> = 232.7; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 188.8 Hz), 110.2 (dd; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 177.4; <sup>2</sup> J <sub>C,H</sub> = 13.4 Hz), 111.0 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 177.4 Hz), 144.2 (d von m; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 206 Hz), 145.8 (t; <sup>2</sup> J <sub>C,F</sub> = 27.7 Hz)
2h	1.5–2.3 (m; 7H), 5.29 (m; 1H), 5.63 (td; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 57; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 4.4 Hz; 1H), 5.69 (m; 1H)	21.5 (t; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 128.5 Hz), 24.0 (t; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 127 Hz), 37.8 (dt; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 128; <sup>2</sup> J <sub>C,F</sub> = 20 Hz), 53.5 (t; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 127.5 Hz), 118.9 (td; <sup>1</sup> J <sub>C,F</sub> = 241; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 185 Hz), 124.6 (d; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 152.5 Hz), 126.9 (d; <sup>1</sup> J <sub>C,H</sub> = 157 Hz)
2i	0.9 (t; <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 5.5 Hz; 3H), 1.0–1.6 (m; 10H), 1.1 (s; 3H), 1.4 (s; 3H), 2.2 (s; 3H), 2.4 (m; 2H), 3.3 (m; 2H), 5.95 (t; <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> = 56 Hz; 1H), 6.0–6.1 (m, 2H), 6.7 (m, 1H)	—

<sup>a)</sup> Werte stimmen mit Lit.<sup>6)</sup>-Angaben überein. — <sup>b)</sup> Die F-Atome der CF<sub>2</sub>H-Gruppe sind diastereotop.

mesh bei 60°C; 80 ml He/min. Haupttrennung: 2.70 × 6 mm-Säule, 10% OV 101 auf Chromosorb P-NAW, 45–60 mesh bei 60°C, 80 ml He/min. Ausb. 1.2 g (62%), Sdp. 110°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.25 (m, H, Olefin-H), 1.75 und 2.1 (m, 8H, Methylen-H). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -70.4 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub> (150.1) Ber. C 56.0 H 6.0 Gef. C 55.6 H 6.2

**Fluorierung von 1h mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NSF<sub>3</sub> bzw. CHFClCF<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zu 2h:** Unter Feuchtigkeitsschutz werden zu 5.5 g (50 mmol) **1h** und 5.0 g (100 mmol) KF unter Eiskühlung und Rühren innerhalb 1 h 16.1 g (100 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NSF<sub>3</sub> bzw. 18.9 g (100 mmol) CHFClCF<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> getropft (Kolben und Tropftrichter zuvor mit Argon gespült). Nach weiteren 48 h Rühren wird das Reaktionsgemisch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Lösung mit 100 ml einer 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend destilliert. Ausb. 2.57 g (39%) bzw. 2.11 g (31%) **2h**.

- <sup>1</sup>) W. C. Smith, *Angew. Chem.* **74**, 742 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 467 (1962).
- <sup>2</sup>) M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, *Angew. Chem.* **93**, 659 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 647 (1981).
- <sup>3</sup>) W. R. Hasek, W. C. Smith und V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 543 (1960).
- <sup>4</sup>) J. Tadanier und W. Cole, *J. Org. Chem.* **26**, 2436 (1961).
- <sup>5</sup>) W. Dmowski, R. Kolinski und R. Wozniach, IXth International Symposium of Fluorine Chemistry, Avignon/France 1979.
- <sup>6</sup>) S. A. Fuqua, W. C. Duncan und R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* **30**, 2543 (1965).
- <sup>7</sup>) S. Inayama, A. Sawa und E. Hosoya, *Chem. Pharm. Bull.* **22**, 1519 (1974).

[275/84]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim 1985 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.