

Untersuchungen zum Mechanismus einer Olefinierungsreaktion von Aldehyden zu 1,1-Bis(trifluormethyl)alkenen

Claus Korhummel und Michael Hanack*

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, West-Germany

Eingegangen am 10. Mai 1989

Key Words: Aldehyde olefination / Alkenes, 1,1-bis(trifluoromethyl)- / Olefination reaction

1,1-Bis(trifluormethyl)olefine **3** werden aus Aldehyden, 2,2-Dichlorhexafluorpropan (**1**) und Triphenylphosphan erhalten. Der Mechanismus dieser Olefinierungsreaktion wird untersucht, und es wird gezeigt, daß es sich nicht um eine Wittig- sondern um eine Knoevenagel-analoge Reaktion handelt. Ketone reagieren mit **1** und Triphenylphosphan nur dann zu den Olefinen **3**, wenn sie durch eine CF₃-Gruppe aktiviert sind. Chlor-substituierte Ketone, z. B. 1,1,1-Trichloraceton oder Hexachloraceton, können nicht zu den entsprechenden 1,1-Bis(trifluormethyl)olefinen umgesetzt werden. Hexachloraceton reagiert mit Triphenylphosphan überwiegend zu Perchlorallen (**24**), das quantitativ zu Perchlor-1,2-dimethylencyclobutan (**25**) dimerisiert.

Wie wir kürzlich berichtet haben, lassen sich 1,1-Bis(trifluormethyl)olefine **3** in einfacher Weise aus aliphatischen und aromatischen Aldehyden, 2,2-Dichlorhexafluorpropan (**1**) und Triphenylphosphan gewinnen¹⁻³ (Schema 1).

Das geminale Bis(trifluormethyl)olefin **3** wird dabei um so leichter gebildet, je höher die Carbonyl-Aktivität der Aldehyd-Funktion ist. Ketone reagieren nur dann zu **3**, wenn sie durch eine der in Schema 1 angegebenen Gruppen aktiviert sind.

Das benötigte 2,2-Dichlorhexafluorpropan (**1**) ist aus Hexachloraceton durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid zum Octachlorpropan und anschließende Umsetzung mit Kaliumfluorid leicht zugänglich^{4,5}.

Zur Darstellung der Bis(trifluormethyl)olefine **3** kann auch eine Methode verwendet werden, bei der Aldehyde mit Triphenylphosphan und Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan umgesetzt werden.

Studies on the Mechanism of an Olefination of Aldehydes to 1,1-Bis(trifluoromethyl)alkenes

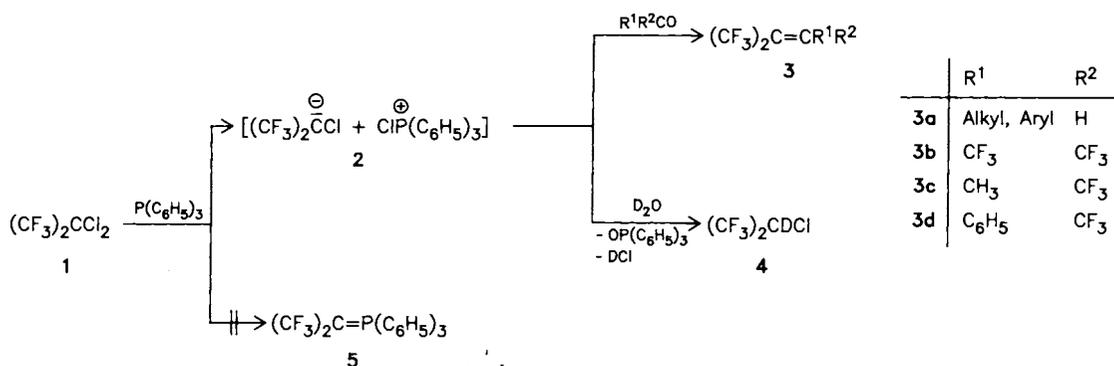
1,1-Bis(trifluormethyl)olefins **3** are obtained from aldehydes, 2,2-dichlorohexafluoropropane (**1**), and triphenylphosphine. The mechanism of this olefination reaction is studied, and it is shown that it takes place not by Wittig- but by a Knoevenagel-type of reaction. Ketones react with **1** and triphenylphosphine to form olefins **3** only when they are activated by a CF₃ group. Chloro-substituted ketones, e.g. 1,1,1-trichloroacetone or hexachloroacetone, cannot be converted to the corresponding 1,1-bis(trifluoromethyl)olefins. Hexachloroacetone reacts with triphenylphosphine predominantly with formation of perchloroallene (**24**), which quantitatively dimerizes to form perchloro-1,2-dimethylencyclobutane (**25**).

Dabei wird Hexafluorisopropylidetriphenylphosphoran (**5**) als Zwischenstufe angenommen, ist jedoch spektroskopisch bisher nicht nachgewiesen worden⁶.

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphan und **1** mit Aldehyden tritt als Konkurrenzreaktion eine Chlorierung der Carbonyl-Gruppe zur entsprechenden geminalen Dichlor-Verbindung RCHCl₂ durch das im Reaktionsmedium ebenfalls vorhandene Dichlortriphenylphosphoran ein. Arbeitet man bei vergleichsweise tiefen Temperaturen und langen Reaktionszeiten (mehrere Tage bei -60°C), so läßt sich diese Konkurrenzreaktion jedoch weitgehend unterdrücken. Weniger reaktive Aldehyde reagieren nur bei höheren Temperaturen, wobei zunehmend die genannte Chlorierungsreaktion eintritt. Eine Chlorierungsreaktion wird auch bei der Umsetzung von Aldehyden und CCl₄ mit Triphenylphosphan beobachtet^{7,8}.

Wir berichten im folgenden über mechanistische Untersuchungen dieser Olefinierungsreaktionen.

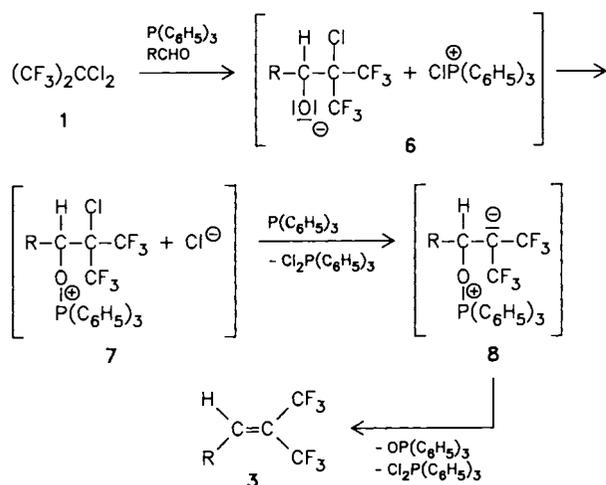
Schema 1



Im ersten Schritt der Umsetzung wird durch Triphenylphosphan aus 2,2-Dichlorhexafluorpropan (1) ein Chlor-Kation abgespalten. Das entstehende Phosphonium-Salz 2 kann mit D₂O abgefangen werden, wobei 2-Chlor-2-deuteriohexafluorpropan (4) gewonnen wird (Schema 1).

Der entscheidende Schritt der Olefinierungsreaktion besteht in einem nucleophilen Angriff des Carbanions aus dem Phosphonium-Salz 2 an das Carbonylkohlenstoff-Atom des zugesetzten Aldehyds, wobei das Phosphonium-Salz 6 bzw. 7 erhalten wird (Schema 2). Ein zweites Triphenylphosphan-Molekül spaltet aus 6 bzw. 7 erneut ein Chlor-Kation unter Bildung der Betain-Struktur 8 ab. Das Betain 8 zerfällt schließlich zum Olefin 3, Triphenylphosphanoxid und Dichlortriphenylphosphoran (Schema 2).

Schema 2



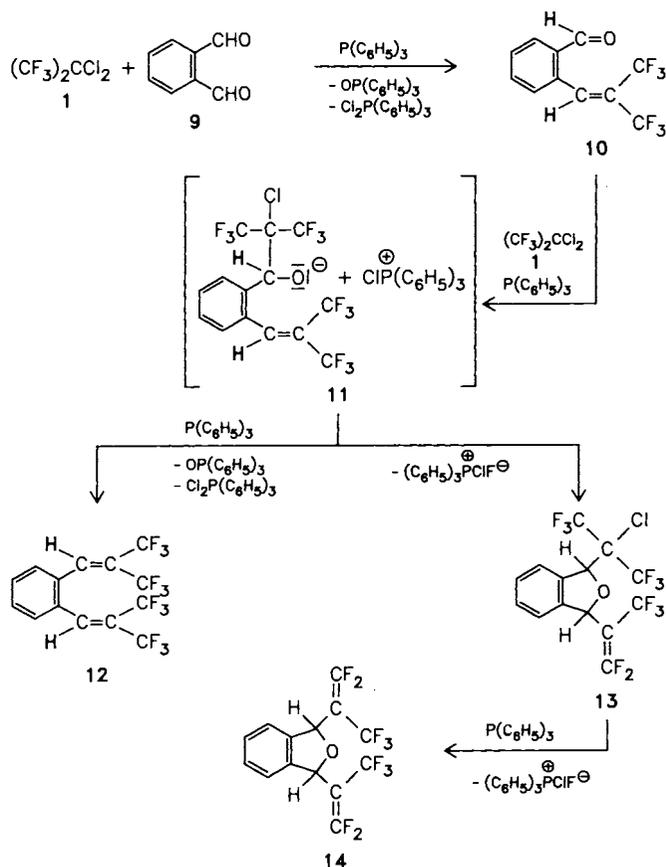
Wird die Olefinierungsreaktion über einen Wittig-analogen Mechanismus formuliert, muß das Phosphorylid 5 als reaktive Zwischenstufe angenommen werden.

³¹P-NMR-Untersuchungen der Reaktionsmischung aus Triphenylphosphan und 2,2-Dichlorhexafluorpropan (1) in Dichlormethan bei -60°C zeigen zwar ein Signal bei δ = 18,96, es kann jedoch nicht entschieden werden, ob es sich um das Phosphonium-Salz 2 oder das Ylid 5 handelt; bei Erhöhung der Temperatur auf -40°C tritt Zersetzung ein. Versuche, das Phosphorylid 5 mit Chlorwasserstoff abzufangen, scheiterten.

Daß es sich bei der Olefinierungsreaktion von Aldehyden mit 1 und Triphenylphosphan nicht um eine Wittig-Reaktion handelt, sondern um eine Reaktion, die entsprechend Schema 2 (Knoevenagel-analog) abläuft, läßt sich wie folgt zeigen: Die Umsetzung von Phthalaldehyd (9) mit 2,2-Dichlorhexafluorpropan (1) und Triphenylphosphan unter den angegebenen Reaktionsbedingungen führt zu den Olefinierungsprodukten 10 und 12. Daneben tritt eine Cyclisierungsreaktion unter Bildung von 1,3-Bis[2,2-difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (14) ein. Dabei wird 1-[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-3-[2,2-difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (13) als (reaktive) Zwischenverbindung isoliert und eindeutig charakterisiert (Schema 3).

Die Bildung der Produkte 13 und 14 läßt auf den in Schema 3 angegebenen Mechanismus schließen. Das Carbanion des Phosphonium-Salzes 2 greift analog einer Knoevenagel-Reaktion nucleophil am Carbonylkohlenstoff-Atom des im ersten Schritt erhaltenen Aldehyds 10 an. Das dabei entstehende Phosphoniumalkoholat 11 kann dann auf zwei Wegen weiterreagieren. Die beiden Parallelreaktionen lassen sich durch Variation der Temperatur steuern. Zum einen wird das Diolefin 12 erhalten, zusätzlich kann eine intramolekulare Michael-Addition des Alkoholat-Ions 11 an die durch die beiden geminalen Trifluormethyl-Gruppen in 11 aktivierte Doppelbindung stattfinden^{9,10}. Aus 11 entsteht dabei nach Abspaltung eines Fluorid-Ions das Isobenzofuran-Derivat 13. Im letzten Schritt wird durch ein weiteres Triphenylphosphan-Molekül erneut ein Chlor-Kation abgespalten. Das dabei entstehende carbanionische Zwischenprodukt stabilisiert sich unter Bildung des symmetrisch substituierten Isobenzofurans 14.

Schema 3



Die Zwischenstufe 13 kann als unmittelbares Folgeprodukt der Cyclisierung von 11 isoliert und eindeutig charakterisiert werden. Wird 13 unter den angegebenen Reaktionsbedingungen mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphan umgesetzt, läßt sich der Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgen. Aus 13 bildet sich innerhalb weniger Tage nahezu quantitativ das cyclische Diolefin 14, d. h. 13 ist eine Vorstufe zum Diolefin 14.

Zur weiteren Absicherung des Mechanismus ist statt Phthaldialdehyd (**9**) *o*-Acetylbenzaldehyd (**15**) unter den gleichen Bedingungen mit **1** und Triphenylphosphan umgesetzt worden. Dabei wurde geprüft, ob analog der Reaktion mit Phthaldialdehyd (**9**) ein Cyclisierungsprodukt isolierbar ist.

Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist das Bis(trifluormethyl)olefin (**18**) (Schema 4). Daneben kann ein zweites Produkt isoliert werden, das die Isobenzofuran-Struktur **20** besitzt. Das fluorierte Isobenzofuran-Derivat **20** wandelt sich bei Raumtemperatur nach einem bisher noch nicht geklärten Mechanismus in das Bis(trifluormethyl)-substituierte Lacton **21** um.

Die Bildung des Isobenzofuran-Derivats **20** zeigt wiederum, daß der in Schema 4 geschilderte Knoevenagel-analoge Mechanismus für die Bildung der Bis(trifluormethyl)-substituierten Olefine verantwortlich sein muß: Zunächst bildet sich analog zu dem in Schema 1 geschilderten Weg das Phosphonium-Salz **2**. Ein nucleophiler Angriff des Carbanions von **2** an der Aldehyd-Gruppe von **15** führt zur intermediären Bildung des Phosphonium-Salzes **16**. Ein Angriff an der Keto-Funktion von **15** ist wegen der vergleichsweise geringen Reaktivität der Keto-Gruppe nicht zu erwarten. Das Phosphonium-Salz **16** reagiert mit weiterem Triphenylphosphan unter Abspaltung eines Chlor-Kations zum Alken **18**, das aber nicht unter Bildung eines Isobenzofuran-Derivats cyclisiert. Stattdessen tritt auf der Stufe des Phosphonium-Salzes **16** parallel zur Olefinierungsreaktion eine Cyclisierung zum Phosphonium-Salz **17** ein. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus **17** entsteht das Phos-

phonium-Salz **19**, das Triphenylphosphanoxid und HCl abspaltet und in das Isobenzofuran-Derivat **20** übergeht. Obwohl der in Schema 4 dargestellte Reaktionsmechanismus nicht im Detail bewiesen werden konnte – die Phosphonium-Salze **17** und **19** können nicht isoliert werden –, ist die Bildung des Isobenzofuran-Derivats **20** ein weiterer Hinweis für den carbanionischen Mechanismus dieser Reaktion. Auch hier kann die Bildung von **20** über einen Wittig-analogen Reaktionsmechanismus nicht erklärt werden.

Für einen carbanionischen Mechanismus spricht auch der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktion: Am günstigsten erweisen sich Solventien mittlerer Polarität, wie z. B. Aceton oder Dichlormethan. Unpolare und stark polare Lösungsmittel sind ungeeignet, besonders protische Solventien ergeben keine Reaktion; auch Spuren von Wasser senken die Ausbeute an Olefin **3** deutlich. Lösungsmittel geringer Polarität sind nicht in der Lage die ionischen Zwischenstufen (Schema 2) zu solvatisieren, protische Solventien protonieren die carbanionische Zwischenstufe analog dem in Schema 1 dargestellten Weg und entziehen sie damit der Weiterreaktion.

Da die fluorierten Ketone **3b–d** (Schema 1) mit **1** und Triphenylphosphan zu den Alkenen **3b–d** umgesetzt werden können, ist auch untersucht worden, ob durch Chlor aktivierte Ketone zu den entsprechenden Bis(trifluormethyl)olefinen reagieren.

Umsetzungen von chlorierten Aldehyden mit Triphenylphosphan können zu Substitutionsprodukten führen. So kann z. B. Chloral je nach Reaktionstemperatur zu 1,1-Dichlor-2-(1,2,2,2-tetrachlor-ethoxy)ethen oder zu 2,2-Dichlorethenoxytriphenylphosphoniumchlorid umgesetzt werden⁹⁾.

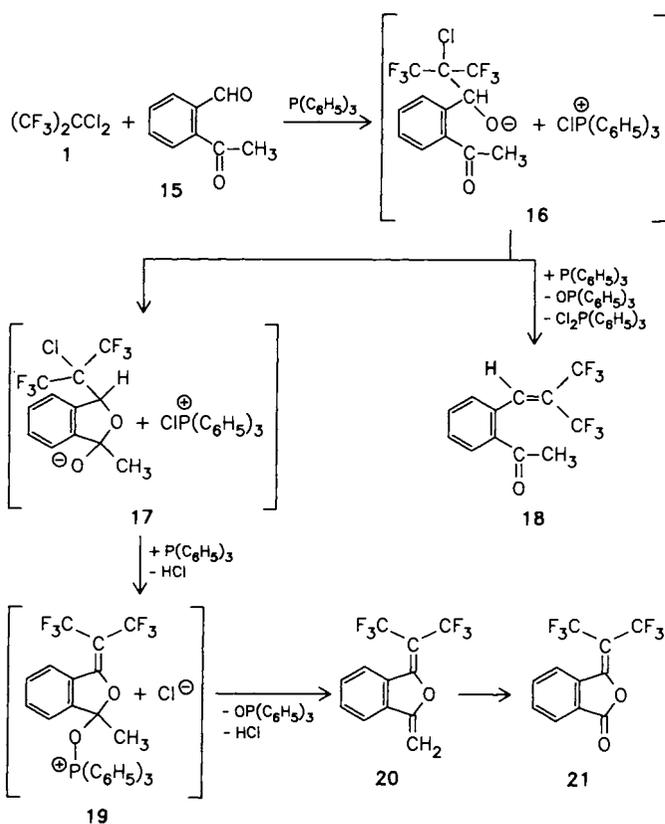
Versuche, Chlor-substituierte aromatische Ketone nach der geschilderten Methode umzusetzen, führten nicht zum Erfolg. Auch aliphatische Ketone, z. B. 1,1,1-Trichloracetone¹¹⁾ und Hexachloracetone, konnten nicht zu den entsprechenden 1,1-Bis(trifluormethyl)-substituierten Alkenen umgesetzt werden.

Trichloracetone reagiert mit 2,2-Dichlorhexafluorpropan (**1**) und Triphenylphosphan bei Anwesenheit von Wasser zu 1,1-Dichloracetone. Triphenylphosphan spaltet im ersten Schritt aus Trichloracetone ein Chlor-Kation ab, das entstehende Phosphonium-Salz ist thermisch instabil und hydrolysiert¹²⁾ zu Chlorwasserstoff, Triphenylphosphanoxid und 1,1-Dichloracetone.

Auch Hexachloracetone reagiert mit **1** und Triphenylphosphan bei Anwesenheit von Wasser fast vollständig zu einem Gemisch von 1,1,3,3-Tetrachloracetone und Pentachloracetone (Schema 5).

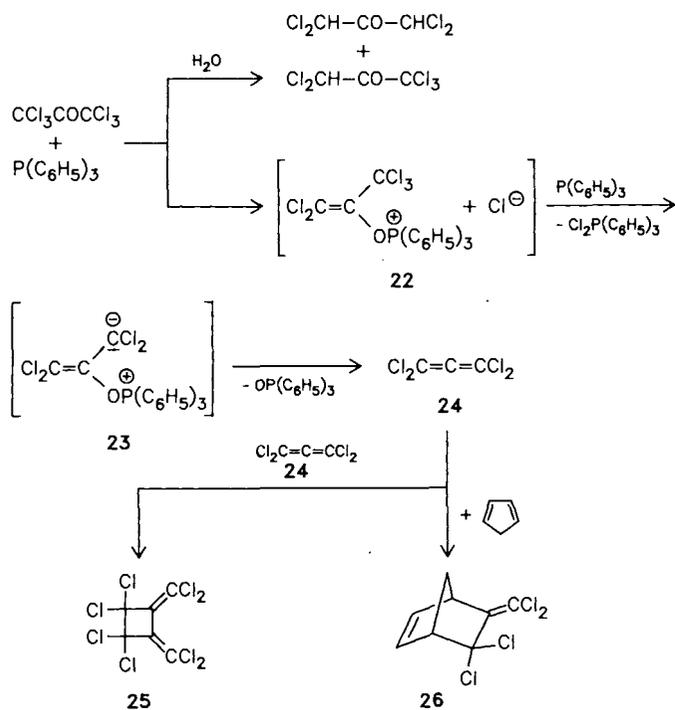
Unter Wasserausschluß wird als Hauptprodukt eine farblose, kristalline Verbindung der Zusammensetzung C_6Cl_8 isoliert, bei der es sich um Perchlor-1,2-dimethylencyclobutan (**25**) handelt. Der Mechanismus der Bildung von **25** ist in Schema 5 dargestellt, wobei das intermediär entstehende Phosphonium-Salz **22** mit einem weiteren Triphenylphosphan-Molekül unter Abspaltung eines zweiten Chlor-Kations zum Perchlorallen (**24**) reagiert. Dieses dimerisiert erwartungsgemäß quantitativ zum Cyclobutan-Derivat **25**^{13,14)}.

Schema 4



Das intermediär auftretende **24** kann mit Cyclopentadien abgefangen und das Diels-Alder-Addukt **26** spektroskopisch identifiziert werden.

Schema 5



Umsetzungen von Triphenylphosphan mit Tetrachlormethan sind schon vor längerer Zeit untersucht⁸⁾ worden. Im Primärschritt wird ebenfalls ein Chlor-Kation unter Bildung des entsprechenden Phosphonium-Salzes abgespalten. Anschließend bildet sich Dichlormethyltriphenylphosphoran, das in einer Wittig-Reaktion mit einem Aldehyd zum Dichloralken weiterreagiert.

Bei der Umsetzung von 1,1,1-Trichloracetone und Hexachloracetone mit Triphenylphosphan kann weder ein dem Dichlormethyltriphenylphosphoran entsprechendes Phosphorylid nachgewiesen werden, noch kann eine Olefinierungsreaktion beobachtet werden, die nach dem von Appel vorgeschlagenen Mechanismus⁸⁾ verläuft. Chlorierte Carbonyl-Verbindungen sind bei solchen Reaktionen bisher nicht untersucht worden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 398, Bruker IFS 48. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz), Bruker WM 400 (400 MHz). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.11 MHz), Bruker WH 90 (22.62 MHz), Bruker WM 400 (100 MHz). – ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker WM 400 (376 MHz), Bruker AC 80 (75.2 MHz). – ³¹P-NMR-Spektren: Bruker AC 80 (32.39 MHz). – Massenspektren: Varian MAT 711 (70 eV). – GC/MS-Kopplung: Carlo Erba Fractovap 2900 mit Varian MAT 112S und Hewlett-Packard 5890A mit Hewlett-Packard 5970 MS. – Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer 1104 und 1106. – Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Perfluor-2,3-dimethyl-2-buten (3b): Eine Lösung von 64 g (0.244 mol) Triphenylphosphan in 350 ml 1,2-Dichlorethan wird in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler und Gaseinleitungsrohr auf –43°C gekühlt (Kryostat). Anschließend kondensiert man über

zwei Waschflaschen 20 g (0.120 mol) Hexafluoracetone in die Lösung ein. Der Intensivkühler wird auf –60°C gekühlt. Mit einer Spritze gibt man durch ein Septum 27 g (0.122 mol) 2,2-Dichlorhexafluorpropan (**1**) hinzu. Es bildet sich ein weißer Niederschlag; nach 30 min färbt sich die Reaktionsmischung gelb. Nach 4 h wird die Temp. auf –35°C erhöht. Nach viertägiger Reaktionszeit ist kaum noch Ausgangsprodukt mit GC/MS nachweisbar. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und destilliert die flüchtigen Bestandteile über eine 20 cm lange Füllkörperkolonne ab. Zur weiteren Reinigung des Destillats wird erneut über eine Spaltrohrkolonne zügig destilliert (allmähliche Zersetzung). Das Lösungsmittel kann nicht vollständig vom Produkt **3b** abgetrennt werden. Man erhält 9.8 g (10%) Destillat, das nach GC 35.4% Olefin **3b** enthält. – Sdp. 58°C/1013 mbar (Lit.¹⁵⁾ 53.5°C/1013 mbar). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1387 \text{ cm}^{-1}$, 1260–1172, 1109–1023 (CF). – MS (GC/MS-Kopplung): $m/z = 281 [M^+ - F]$, 231 $[M^+ - CF_3]$, 181 $[231 - CF_2]$, 143 $[231 - CF_3 - F]$, 124 $[143 - F]$, 69 $[CF_3^+]$, 50 $[69 - F]$.

1,1,1-Trifluor-2,3-bis(trifluormethyl)-2-buten (3c): Eine Lösung von 24 g (0.092 mol) Triphenylphosphan in 150 ml Dichlorethan wird auf –25°C abgekühlt. 5 g (0.045 mol) 1,1,1-Trifluoracetone werden langsam zugegeben. Nach der Zugabe von 11 g (0.050 mol) **1** und 3 ml DMPU läßt man die Mischung 2 d reagieren. Das Produkt **3c** und das Lösungsmittel werden über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Zum Schluß werden nach erneuter Spaltrohrdestillation 8.5 g (77%) **3c** als farblose Flüssigkeit erhalten. – Sdp. 34°C/1013 mbar. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1665 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1386–1023 (CF). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.20$ (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16.2$ (s, CH₃), 119.5 (q, ¹J_{CF} = 274 Hz, CF₃), 121.0, 121.3 (2 q, ¹J_{CF} = 277, 275 Hz, 2 × CF₃), 126.5 [m, C(CF₃)₂], 144.8 [q, ²J_{CF} = 33 Hz, C(CF₃)(CH₃)]. – MS (GC/MS-Kopplung): $m/z = 246 [M^+]$, 227 $[M^+ - F]$, 213 $[227 + H - CH_3]$, 207 $[227 - HF]$, 177 $[M^+ - CF_3]$, 163 $[177 - CH_2]$, 157 $[177 - HF]$, 137 $[157 - HF]$, 127 $[177 - CF_2]$, 113 $[163 - CF_2]$, 107 $[127 - HF]$, 69 $[CF_3^+]$.

1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-phenyl-3-(trifluormethyl)-2-buten (3d): Eine Lösung von 16.6 g (0.063 mol) Triphenylphosphan in 70 ml CH₂Cl₂ wird auf –40°C abgekühlt. Nacheinander werden 6.00 g HMPT, 4.00 g (0.023 mol) 1,1,1-Trifluoroacetone und 7.00 g (0.032 mol) **1** in 50 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Nach 3 d wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt und zur Abtrennung vom HMPT auf Eis gegossen. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird CH₂Cl₂, zusammen mit anderen flüchtigen Bestandteilen, einschließlich eines Teils des Produktes **3d**, in eine Kühlfalle kondensiert (10⁻² mbar/25°C). Aus dem festen Rückstand wird das Produkt **3d** 2 h mit Petrolether (Siedebereich 30–50°C) extrahiert. Nach Vereinigung der CH₂Cl₂- und Petrolether-Phasen werden die Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das im Rückstand befindliche Produkt **3d** wird zum Schluß durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan) gereinigt. Das *n*-Hexan wird bei 270 mbar langsam abdestilliert. – Ausb. 0.61 g (8.6%) **3d**, farblose Flüssigkeit. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1340–1150 (CF). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.22$ (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.41–7.49 (m, 3H, Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 119.9$ (q, ¹J_{CF} = 277 Hz, CF₃), 120.5, 120.6 (2 q, ¹J_{CF} = 278, 277 Hz, 2 × CF₃), 127.5–129.0 [m, C(CF₃)₂], 128.4, 128.5, 130.1, 130.5 (4 s, Ar-C), 146.7 [q, ²J_{CF} = 35 Hz, leichte Aufspaltung, ³J_{CF} = 2.5 Hz, C(CF₃)(C₆H₅)]. – MS (GC/MS-Kopplung): $m/z = 308 [M^+]$, 289 $[M^+ - F]$, 269 $[289 - HF]$, 239 $[M^+ - CF_3]$, 219 $[239 - HF]$, 200 $[219 - F]$, 170 $[239 - CF_3]$, 169 $[219 - CF_2]$, 151 $[170 - F]$, 69 $[CF_3^+]$.

C₁₁H₅F₉ (308.14) Ber. C 42.88 H 1.64 F 55.49
Gef. C 42.83 H 1.58 F 53.20

2-Chlor-2-deuteriohexafluorpropan (4): Eine Lösung von 10 g (0.038 mol) Triphenylphosphan in 20 ml CH_2Cl_2 wird auf -70°C abgekühlt. Nach Zugabe von 4.2 g (0.019 mol) **1** und 1 ml D_2O wird innerhalb von 8 h unter Chlorwasserstoff-Entwicklung auf Raumtemp. erwärmt. Das Produkt wird zusammen mit CH_2Cl_2 über eine Vigreux-Kolonnen aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Nach sich anschließender Spaltrohrdestillation erhält man 2.8 g (77%) **4**, farblose Flüssigkeit. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 121.0$ (q, $^1J_{\text{CF}} = 280.8$ Hz, CF_3), 54.3 [m, $\text{CD}(\text{CF}_3)_2$]. — MS: m/z (%) = 187 (22) [M^+], 168 (36) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 152 (10) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 133 (4) [$152 - \text{F}$], 118 (6) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$], 114 (12) [$133 - \text{F}$], 99 (86) [$168 - \text{CF}_3$], 69 (100) [CF_3^+].

C_3ClDF_6 (187.47) Ber. C 19.22 D 1.07 Cl 18.91 F 60.80
Gef. C 18.98 D 1.11 Cl 19.00 F 61.25

Reaktionsprodukte der Olefinierung von o-Phthaldialdehyd (9): Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung (Kryostat) von 150 g (0.573 mol) Triphenylphosphan in 500 ml trockenem CH_2Cl_2 wird eine auf -50°C vorgekühlte Lösung von 15.0 g (0.112 mol) **9** in 50 ml CH_2Cl_2 zugegeben. 100 g (0.453 mol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 werden über einen auf 0°C gekühlten Tropftrichter langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 4 d wird auf Raumtemp. erwärmt. Das überschüssige **1** wird zusammen mit CH_2Cl_2 über eine auf -50°C gekühlte Destillationsbrücke bei 10^{-2} mbar in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage abdestilliert. Der Rückstand wird mit Seesand verrieben und mit Petrolether (Siedebereich $30-50^\circ\text{C}$) 5 h extrahiert. **12** kann durch Spaltrohrdestillation abgetrennt werden (spektroskop. Daten: s. Lit.³⁾). **13** und **14** werden durch Flash-Chromatographie [Petrolether (Siedebereich 60 bis 90°C)/Ethylacetat (10:1)] getrennt. Je nach Reaktionstemp. und Reaktionsdauer kann die Ausbeute der einzelnen Produkte variiert werden. Bei einer Reaktionstemp. von -78°C läßt sich die Bildung von **12** weitgehend unterdrücken. Die folgenden Angaben beziehen sich auf eine Reaktionszeit von 5 d und eine Temp. von -55°C .

1-[1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-3-[2,2-difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (13): Ausb. 11.7 g (24%), farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1735\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CF}_2$), 1390–1000 (CF, C–O–C), 780 (C–Cl). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.89$ (s, 1H, HCO), 6.16 (s, 1H, HCO), 7.22, 7.62 (2 d, $J = 8.2$ Hz, $J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-H); 7.39, 7.45 (2 dd, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 69.1$ [sept, $^2J_{\text{CF}} = 28$ Hz, $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$], 78.3, 84.1 [2 s, $2 \times (\text{HCO})$], 89.0 (ddq, $^2J_{\text{CF}} = 32$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 20$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 8$ Hz, C = CF_2), 121.8, 121.9 (2 q, $^1J_{\text{CF}} = 286$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 185$ Hz, $2 \times \text{CF}_3$), 122.3 (ddq, $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 5$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 12$ Hz, CF_3), 121.6, 124.6, 128.9, 130.1, 134.1, 138.6 (6 s, Ar-C), 158.3 (ddq, $^1J_{\text{CF}} = 299$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 308$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 4$ Hz, $=\text{CF}_2$). — ^{19}F -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): $\delta = -77.3$ (dq, $^2J_{\text{FF}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 9.8$ Hz, 1F, CF_2), -71.2 (dq, $^2J_{\text{FF}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 19.5$ Hz, 1F, CF_2), -70.0 , -68.2 (2 q, $^4J_{\text{FF}} = 9.2$ Hz, 6F, $2 \times \text{CF}_3$), -59.4 (dd, $^4J_{\text{FF}} = 9.8$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 19.5$ Hz, 3F, CF_3). — MS: m/z (%) = 434 (0.5) [M^+], 415 (10) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 303 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{F}_5$], 249 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}(\text{CF}_3)_2$], 229 (8) [$249 - \text{HF}$], 201 (36) [$229 - \text{CO}$], 69 (8) [CF_3^+].

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{ClF}_{11}\text{O}$ (434.63) Ber. C 38.69 H 1.39 Cl 8.16 F 48.08
Gef. C 38.22 H 1.38 Cl 7.86 F 46.13

1,3-Dihydro-1,3-bis[2,2-difluor-1-(trifluormethyl)vinyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (14): Ausb. 1.1 g (2.5%) farbloser Feststoff. — Schmp. 56°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1735\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{CF}_2$), 1390–1010 (CF, C–O–C). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.15$ (s, 2H, HCO), 7.14–7.56 (m, 4H, Ar-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 77.7$ (s, HCO), 88.8 (m, C = CF_2), 121.6 (s, Ar-C), 122.7 [q (leicht aufgespalten), $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz, CF_3], 129.2, 137.4 (2 s, Ar-C), 158.1 (dd, $^1J_{\text{CF}} =$

296 Hz, $^1J_{\text{CF}} = 310$ Hz, $=\text{CF}_2$). — ^{19}F -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): $\delta = -78.2$ (dq, $^2J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 11.0$ Hz, 1F, $=\text{CF}_2$), -71.0 (dq, $^2J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 19.5$ Hz, 1F, $=\text{CF}_2$), -59.4 (dd, $^4J_{\text{FF}} = 19.5$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 11.0$ Hz, 3F, CF_3). — MS: m/z (%) = 380 (8) [M^+], 341 (6) [$\text{M}^+ - \text{F} - \text{HF}$], 249 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{F}_5$], 221 (100) [$249 - \text{CO}$], 201 (44) [$221 - \text{HF}$], 69 (9) [CF_3^+].

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{F}_{10}\text{O}$ (380.18) Ber. C 44.23 H 1.59 F 49.97
Gef. C 43.33 H 1.50 F 47.93

Reaktionsprodukte der Olefinierung von o-Acetylbenzaldehyd¹⁶⁾ (15): Die Arbeitsvorschrift entspricht derjenigen zur Olefinierung von **9**. Die Produkte werden durch Flash-Chromatographie [*n*-Hexan/Ethylacetat (6:1)] getrennt. Ansatz: 4.0 g (0.027 mol) **15**, 30 g (0.115 mol) Triphenylphosphan, 20 g (0.091 mol) **1**, 170 ml CH_2Cl_2 .

1-(2-Acetylphenyl)-3,3,3-trifluor-2-(trifluormethyl)-1-propen (18): Ausb. 1.8 g (24%) farbloser Feststoff. — Schmp. 63°C . — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1674\text{ cm}^{-1}$ (CO), 1636 (C=C), 1393–1075 (CF). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.61$ (s, 3H, CH_3), 7.29–7.98 (m, 4H, Ar-H), 8.04 (s, 1H, HC=C). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 27.3$ (s, CH_3), 118.1 [sept, $^2J_{\text{CF}} = 32$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 121.2, 121.4 (2 q, $^1J_{\text{CF}} = 274$ Hz, $2 \times \text{CF}_3$), 129.1, 129.6, 130.3, 132.5, 132.9, 134.8 (6 s, Ar-C), 146.1 [qq, $^3J_{\text{CF}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 5.7$ Hz, C = $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 198.3 (s, C = O). — MS: m/z (%) = 282 (9) [M^+], 267 (18) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 263 (7) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 247 (18) [$267 - \text{HF}$], 219 (25) [$247 - \text{CO}$], 213 (100) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$], 169 (12) [$213 - \text{H} - \text{CH}_3\text{CO}$], 69 (5) [CF_3^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}$ (282.18) Ber. C 51.08 H 2.86 F 40.40
Gef. C 51.27 H 2.91 F 40.17

1,3-Dihydro-1-methylen-3-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyliden]isobenzofuran (20): Ausb. 0.6 g (7%) leicht gelblicher Feststoff. — Schmp. 61°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1671$, 1656 cm^{-1} (C=C), 1366–1073 (CF, C–O–C). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.17$ (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 7.53 (ddd, $J = 7.2$ Hz, $J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.62 (ddd, $J = 7.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (ddd, $J = 7.2$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.01 [dd (sehr br.), $J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, Ar-H]. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 89.1$ (s, $=\text{CH}_2$), 94.4 [sept, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz, $=\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 122.6, 123.2 (2 q, $^1J_{\text{CF}} = 271$ Hz, $2 \times \text{CF}_3$), 120.6, 126.3 (leicht aufgespalten), 129.4, 130.4, 132.8, 135.7 (6 s, Ar-C), 155.9, 162.7 (2 s, $2 \times \text{CO}$). — ^{19}F -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): $\delta = -56.6$, -54.7 (2 q, $^4J_{\text{FF}} = 9.9$ Hz, $2 \times \text{CF}_3$). — MS (FD): 280 [M^+], 260 [$\text{M}^+ - \text{HF}$].

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}$ (280.17) Ber. C 51.45 H 2.16 F 40.69
Gef. C 51.56 H 2.34 F 40.55

1,3-Dihydro-3-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyliden]isobenzofuran-1-on (21): Eine Lösung von 100 mg (0.36 mmol) **20** in 1 ml CH_2Cl_2 wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird **21** durch Flash-Chromatographie [*n*-Hexan/Ethylacetat (6:1)] isoliert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt **21** aus Petrolether (Siedebereich 60 bis 90°C) umkristallisiert. Ausb. 30 mg (Prozentuale Angabe entfällt, da der Reaktionsmechanismus ungeklärt ist) farbloser Feststoff. — Schmp. 85°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1819\text{ cm}^{-1}$ (CO), 1658 (C=C), 1366–1012 (CF, C–O–C). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.81$ (dd, $J = 7.42$ Hz, 1H, Ar-H), 7.87 (ddd, $J = 7.47$ Hz, $J = 7.82$ Hz, $^4J = 1.24$ Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, $J = 7.42$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $J = 7.82$ Hz, 1H, Ar-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 101.9$ [sept, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$], 121.1, 121.8 (2 q, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 272$ Hz, $2 \times \text{CF}_3$), 125.8, 126.5, 127.0 (leicht aufgespalten), 134.0, 134.7, 135.8 (6 s, Ar-C), 156.1 (s, $=\text{CO}$), 163.9 (s, CO). — MS: m/z (%) = 282 (92) [M^+], 263 (17) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 254 (6) [$\text{M}^+ - \text{CO}$],

185 (4) [254 – CF₃], 169 (4) [185 – O], 151 (48), 104 (100) [C₆H₄-CO⁺], 76 (58) [104 – CO], 69 (14) [CF₃⁺].

C₁₁H₄F₆O₂ (282.14) Ber. C 46.83 H 1.43 F 40.40
Gef. C 45.92 H 1.42 F 39.98

Perchlor-1,2-dimethylencyclobutan (25): Eine Lösung von 20 g (0.076 mol) Triphenylphosphan in 180 ml CH₂Cl₂ wird auf –70 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 10 g (0.038 mol) Hexachloraceton färbte sich die Lösung rot und wird innerhalb weniger Stunden schwarz. Nach 8 h läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Aus dem Rückstand wird das Produkt **25** 7 h mit Petrolether (Siedebereich 30–50 °C) extrahiert. Nach dem Entfernen des Petrolethers im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie [*n*-Hexan/Ethylacetat (2:1)] vorgereinigt und anschließend aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 4.3 g (63%) farbloser Feststoff. – Schmp. 89 °C (Lit.¹⁴) 91 °C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1602, 1580 cm⁻¹ (C=C), 778, 673 (CCl). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 89.3 (*J*_{13C13C} = 46 Hz, CCl₂), 127.4 (*J*_{13C13C} = 105 Hz, =CCl₂), 132.9 (*J*_{13C13C} = 105 Hz, 46 Hz, C=CCl₂). – MS: *m/z* (%) = 352 (8) [M⁺], 317 (45) [M⁺ – Cl], 282 (52) [317 – Cl], 247 (22) [282 – Cl], 212 (18) [247 – Cl], 177 (15) [212 – Cl].

C₆Cl₈ (355.69) Ber. C 20.26 Cl 79.74
Gef. C 20.09 Cl 78.79

CAS-Registry-Nummern

1: 1652-80-8 / **3b**: 360-57-6 / **3c**: 121789-15-9 / **3d**: 121789-14-8 /
4: 121789-13-7 / **9**: 643-79-8 / **12**: 115413-12-2 / **13**: 121789-16-0 /

14: 121789-17-1 / **15**: 24257-93-0 / **18**: 121789-18-2 / **20**: 121789-19-3 / **21**: 121789-20-6 / **25**: 1680-65-5 / CF₃C(O)CF₃: 684-16-2 / CF₃C(O)CH₃: 421-50-1 / CCl₃C(O)CCl₃: 116-16-5 / 1,1,1-Trifluoracetophenon: 434-45-7

- ¹⁾ H. Mack, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1985.
- ²⁾ H. Mack, M. Hanack, *Angew. Chem.* **98** (1986) 181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 184; H. Mack, M. Hanack, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 833.
- ³⁾ M. Hanack, C. Korhummel, *Synthesis* **1987**, 944.
- ⁴⁾ B. S. Farah, E. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1241.
- ⁵⁾ J. T. Maynard, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 112.
- ⁶⁾ D. Burton, Y. Inouye, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3397.
- ⁷⁾ R. Appel, *Angew. Chem.* **87** (1975) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 801.
- ⁸⁾ R. Appel, F. Knöll, W. Michel, W. Morbach, H. D. Wihler, H. Veltmann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 58.
- ⁹⁾ C.-F. Korhummel, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, 1985.
- ¹⁰⁾ I. L. Knunyants, Y. A. Cheburkova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1961**, 1057 [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 27046c].
- ¹¹⁾ A. Winston, J. P. M. Bederka, W. G. Isner, P. C. Juliano, J. C. Sharp, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2784.
- ¹²⁾ H. Hoffmann, H. J. Diehr, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 583.
- ¹³⁾ A. Roedig, B. Heinrich, *Chem. Ber.* **100** (1967) 100.
- ¹⁴⁾ F. Boberg, H. Khalaf, *Liebigs Ann. Chem.* **741** (1970) 153.
- ¹⁵⁾ H. H. Evans, R. Fields, R. N. Haszeldine, M. Illingworth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 649.
- ¹⁶⁾ T. Sato, K. Tamura, K. Maruyama, O. Ogawa, T. Imamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 779.

[148/89]