



Herrn Dr. Geist danken wir für die massenspektroskopischen Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel sowie der Hoechst AG für die Überlassung von Chemikalien.

### Beschreibung der Versuche

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR: Jeol FX 90-Q;  $\text{CDCl}_3$ , int. Standard TMS bzw.  $\text{CFCl}_3$ . Massenspektren: CH7 Varian MAT und MM 7070 VG. Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

#### Hexafluor-2-methyl-propanol(2) (5)

Im 2 l-Kolben werden 38,4 g (1,6 mol) Mg-Späne mit etwas absolutem Diethylether überschichtet, auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlt und der Ether über ein Einleitungsrohr mit vorgetrocknetem Methylchlorid gesättigt (ca. 2 g). Die Reaktionsmischung wird mit einem Warmluftgebläse unter stetigem Rühren so lange erwärmt, bis die Reaktion anspringt. Das gesamte Methylchlorid (90 g, 1,8 mol) wird dann, gelöst in weiterem 1 l absolutem Ether, innerhalb 1,5 h bei ca.  $10$ – $15^\circ\text{C}$  zugegeben und schließlich noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die grau-schwarze Methylmagnesiumchlorid-Suspension wird unter gleichzeitigem Rühren innerhalb des Tropftrichters in eine gekühlte und gerührte Lösung von 253 g (1,52 mol) Hexafluoraceton in ca. 700 ml absolutem Ether so langsam zugetropfelt, daß die Temperatur  $-15^\circ\text{C}$  nicht wesentlich übersteigt (Rückfluskkühler  $-78^\circ\text{C}$ ).

Nach 12-stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 25-proz. Schwefelsäure und genügend Wasser behandelt, um den Niederschlag zu lösen. Die abgetrennte wäßrige Phase wird zweimal mit ca. 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen mehrmals mit Wasser, 2-proz. Natronlauge und wieder mit Wasser neutral gewaschen. Diese Waschflüssigkeit wird mit verd. Salzsäure neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und fünfmal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird der Hauptteil des Ethers über eine 30-cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und das zurückbleibende Ether-Alkohol-Azeotrop bei  $0^\circ\text{C}$  mit 240 ml 20-proz. Oleum versetzt. Nach ca. 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird **5** in eine Kühlfalle ( $-196^\circ\text{C}$ ) abgezogen. Ausbeute 250 g entspr. 90% ([10] 64%), *Kp.* 60,5–61,5  $^\circ\text{C}$ .

#### Hexafluor-2-trichlormethyl-propanol(2) (6)

**6** wird gemäß [10] aus **5** mit 85% Ausbeute gewonnen. *Kp.* 136–138  $^\circ\text{C}$ .

#### 2-Chlor-3,3,3-trifluor-2-trifluormethylpropionsäurechlorid (7)

230 g (0,7 mol) Triphenylphosphandichlorid und 120 g (0,42 Mol) **6** werden unter Rühren innerhalb von 2,5 h auf  $175^\circ\text{C}$  erhitzt. Ab  $165^\circ\text{C}$  beginnt aus der braunen Mischung eine klare Flüssigkeit abzudestillieren, und nach ca. 2 h erhält man 72 g Rohprodukt mit einem gaschromatographisch festgestellten Gehalt von 80% **7**, was einer Ausbeute von 55% **7** entspricht ([11] 37%), *Kp.* 65–67  $^\circ\text{C}$ . Das Produktgemisch wird nicht getrennt, sondern unmittelbar zur anschließenden Dechlorierung eingesetzt.

#### Bis(trifluormethyl)keten (3)

In einem 500 ml-Kolben werden unter kräftigem Rühren 56 g ungereinigtes **7** (entspr. 44 g, 0,18 mol reines **7**) in 130 ml Sulfolan suspendiert. Man gibt ein Gemisch von 30 g Zn/Cu-Paar und 30 g Zinkstaub (entspr. 0,92 mol Zn) zu und erhitzt vorsichtig auf  $70$ – $80^\circ\text{C}$ .

Die Mischung beginnt heftig zu schäumen. Edukte und höher siedende Nebenprodukte werden durch einen Rückfluskkühler ( $12^\circ\text{C}$ ) zurückgehalten, während **3** mit leichter flüchtigen Nebenprodukten in einer Kühlfalle ( $-78^\circ\text{C}$ ) gesammelt wird. Nach 2 h ist die Reaktion beendet. Man erhält 24 g Rohprodukt, das durch eine Tieftemperaturdestillation mit einer 1m-Drehbandkolonne gereinigt wird. Ausbeute 16 g (50,6%), *Kp.* 4–5  $^\circ\text{C}$  ([1] 5  $^\circ\text{C}$ ).

#### 3,3,3-Trifluor-2-trifluormethylpropionsäure-2,2,2-trifluorethylester (8)

0,8 g (8 mmol) 2,2,2-Trifluorethanol und 1,9 g (11 mmol) **3** werden in einer Glasampulle 3 d bei  $60^\circ\text{C}$  geschüttelt. Nach Öffnen der Ampulle werden bei  $-60^\circ\text{C}$  flüchtige Anteile und unumgesetztes **3** abgezogen. Es verbleiben 2 g **8** (Ausbeute 90%) als wasserklare Flüssigkeit. – IR (Film)  $\text{cm}^{-1}$ : 2980 w, 1800 s, 1410 m, 1355 s, 1295 s, 1245 s, 1186 s, 1123 s, 1064 m, 986 w, 923 w, 960 w, 728 w, 630 w. –  $^1\text{H}$ -NMR: 2 Signale im Verhältnis 1:2 bei  $\delta$  4,2 (sept.,  $J_{\text{HF}} = 7,1$  Hz), 4,7 (quart.,  $J_{\text{HF}} = 7,5$  Hz). –  $^{19}\text{F}$ -NMR: 2 Signale im Verhältnis 1:2 bei  $\delta$   $-76,4$  (t,  $J_{\text{FH}} = 7,5$  Hz),  $-66,8$  (d,  $J_{\text{FH}} = 7,1$  Hz). – MS (70 eV) *m/z* (%): 278 ( $\text{M}^+$ , 1%), 259 (M-F, 9), 209 (M- $\text{CF}_3$ , 8), 179 ( $\text{C}_4\text{HF}_6\text{O}$ , 100), 149 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5\text{O}$ , 23), 127 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3\text{O}_2$ , 12), 113 ( $\text{C}_3\text{HF}_5$ , 12), 91 ( $\text{C}_3\text{HF}_2\text{O}$ , 24), 83 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ , 47), 69 ( $\text{CF}_3$ , 49), 33 ( $\text{CH}_2\text{F}$ , 11).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_2$  Ber. C 25,92 H 1,10 F 61,5  
(278,07) Gef. C 26,16 H 1,16 F 61,4.

#### 3,3,3-Trifluor-2-trifluormethylpropionsäurepentafluorphenylester (9)

1,5 g (8 mmol) Pentafluorphenol, gelöst in 2 ml Chloroform, werden in einer Ampulle vorgelegt und 1,9 g (11 mmol) **3** im Hochvakuum dazukondensiert. Nach 3 d Schütteln bei  $70^\circ\text{C}$  wird die Ampulle geöffnet, und die flüchtigen Komponenten (Lösungsmittel, überschüssiges **3**) werden in Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält 2,6 g **9** (Ausbeute 89,6%). – IR (Film)  $\text{cm}^{-1}$ : 2995 m, 2675 w, 2570 w, 1800 s, 1652 m, 1525 s, 1470 m, 1370 s, 1170 sh, 1145 s, 1100 s, 1000 s, 945 m, 932 s, 872 s, 861 m, 825 m, 739 m, 718 w, 625 m, 540 m, 522 w, 465 m. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  4,3 (sept.,  $J_{\text{HF}} = 7,3$  Hz). –  $^{19}\text{F}$ -NMR: 4 Signale im Verhältnis 2:1:2:6 bei  $\delta$   $-161,8$  (m),  $-156,3$  (m),  $-152,9$  (m),  $-64,7$  (d,  $J_{\text{FH}} = 7,3$  Hz). – MS (70 eV) *m/z* (%): 362 ( $\text{M}^+$ , 2%), 233 ( $\text{C}_7\text{F}_7\text{O}$ , 29), 184 ( $\text{C}_6\text{HF}_5\text{O}$ , 100), 179 ( $\text{C}_4\text{HF}_6\text{O}$ , 44), 167 ( $\text{C}_6\text{F}_5$ , 17), 136 ( $\text{C}_5\text{F}_4$ , 14), 117 ( $\text{C}_5\text{F}_3$ , 16), 91 ( $\text{C}_3\text{HF}_2\text{O}$ , 30), 69 ( $\text{CF}_3$ , 50).

$\text{C}_{10}\text{HF}_{11}\text{O}_2$  Ber. C 33,17 H 0,28 F 57,7  
(362,10) Gef. C 33,23 H 0,32 F 57,7.

### Literatur

- [1] D. C. England, C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 5582

- [2] I. L. Knunyants, Yu. A. Cheburkov, M. D. Bargamova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **8** (1963) 1389
- [3] Yu. A. Cheburkov, E. I. Mysov, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **9** (1963) 1570
- [4] Yu. A. Cheburkov, M. D. Bargamova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **4** (1967) 833
- [5] J. M. Hamilton jr., *Adv. Fluorine Chem.* **3** (1963) 146
- [6] A.V. Fokin, L. S. German, pers. Mitteilung
- [7] H. Millauer, W. Schwertfeger, G. Siegemund, *Angew. Chem.* **97** (1985) 164; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **24** (1985) 161 und dort zit. Lit.
- [8] L. Anello, M. van der Puy, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 377
- [9] M. H. Kaufman, J. D. Braun, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3090
- [10] R. E. A. Dear, *Synthesis* **1970**, 361
- [11] R. E. A. Dear, E. E. Gilbert, J. J. Murray, *Tetrahedron* **1971**, 3345
- [12] F. S. Fawcett, C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4285
- [13] I. L. Knunyants, V. V. Shokina, V. V. Tyuleneva, Yu. A. Cheburkov, Yu. E. Aronov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **10** (1966) 1831
- [14] M. Schwab, Diplomarbeit Universität Heidelberg 1985
- [15] U. Jäger, M. Schwab, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1127

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. W. Sundermeyer  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270  
D-69120 Heidelberg