

Received: February 12, 1982

CYCLISIERUNGEN UNTER BETEILIGUNG VON FLUORIDIONEN.

2. MITTEIL. [1], [2]. 4.5-PERFLUOR-1.3-DIOXOLANE

HERBERT MUFFLER, GUENTER SIEGEMUND* und WERNER SCHWERTFEGER**

Hoechst Aktiengesellschaft,
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt (Main) 80 (B.R.D.)

SUMMARY

4.5-Perfluoro-1.3-dioxolanes 2 are available by reaction of 2-(α -chloroalkoxy)perfluoro-carbonyl halides 3 or -ketone 9 with fluoride ions. A mechanism for the intramolecular ring-closure-reaction is proposed. Hydrogen atoms at C-2 in 2 can be exchanged photochemically by chlorine. Starting from the 2-monochloro-derivatives 16 the 2-monofluoro-4.5-perfluoro-1.3-dioxolanes 18 are formed by reaction with triethylamine-hydrofluoride.

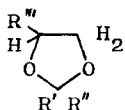
ZUSAMMENFASSUNG

4.5-Perfluor-1.3-dioxolane 2 sind durch Umsetzung von 2-(α -Chloralkoxy)perfluor-carbonylhalogeniden 3 oder -keton 9 mit Fluorid-Ionen zugänglich. Ein Mechanismus für die intramolekulare Ringschluß-Reaktion wird vorgeschlagen. Wasserstoffatome an C-2 in 2 lassen sich photochemisch gegen Chloraustauschen. Aus den Monochlorderivaten 16 bilden sich die 2-Monofluor-4.5-perfluor-1.3-dioxolane 18 durch Reaktion mit Triethylamin-hydrofluorid.

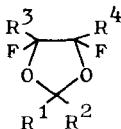
** Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Klaus Weissermel zu seinem 60. Geburtstag

EINLEITUNG

Teilfluorierte 1,3-Dioxolane der Struktur 1 sind nach den üblichen Methoden zur Herstellung cyclischer Ketale [3] zugänglich: Umsetzung von perfluorierten Ketonen einerseits mit 1,2-Glykolen in Gegenwart wasserabspaltender Mittel [4], andererseits mit Oxiranen unter der Katalyse von Ammoniumsalzen [5]. Das erstgenannte Verfahren kann für die Synthese

1

R', R'' = Perfluoralkyl
R'' = H, Alkyl

2

R¹, R² = H, Alkyl
R³, R⁴ = F, Perfluoralkyl

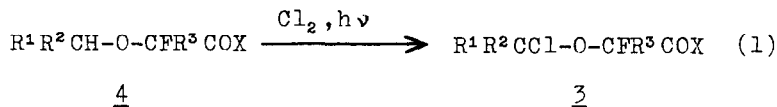
von 4,5-Perfluor-1,3-dioxolanen 2 nicht herangezogen werden, da die neben den Ketonen erforderlichen perfluorierten 1,2-Glykole unbeständig sind und unter Abgabe von Fluorwasserstoff in vicinale Dicarbonylverbindungen übergehen [6]. Die ersten Verbindungen der Struktur 2 sind durch Reaktion von perfluorierten Oxiranen mit aliphatischen Ketonen erhalten worden, wobei Reaktionsbedingungen und Ausbeuten von der Reaktivität des perfluorierten Oxirans abhängen.

So bildet sich 2 (R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = F) aus Tetrafluorethylenoxid und Aceton schon bei -50°C mit einer Ausbeute von mehr als 90 % [7]. Dagegen erfordert die Reaktion von Hexafluorpropenoxid mit niederen aliphatischen Ketonen Temperaturen von 20 bis 60°C und Reaktionszeiten von mehreren Tagen, um 2 (R¹, R² = Alkyl, R³ = CF₃, R⁴ = F) in Ausbeuten von 16-39 % zu liefern [8].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine neue Synthese von 2, die auf einem intramolekularen Ringschluß von 2-(α -Chloralkoxy)perfluorcarbonylhalogeniden 3 unter Mitwirkung von Fluorid-Ionen beruht, und gehen auf einige Reaktionen von 2 ein.

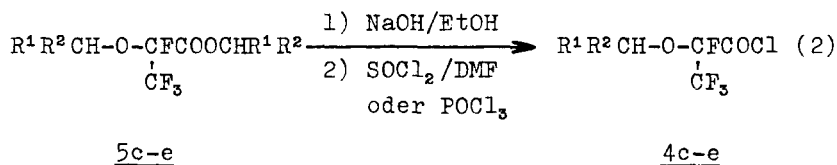
DARSTELLUNG DER 2-(α -CHLORALKOXY)-PERFLUORCARBONYLHALOGENIDE 3

Die photochemische Chlorierung von 2-Alkoxy-perfluor-carbonylhalogeniden 4 führt zu den Ausgangsverbindungen 3 der intramolekularen Ringbildung zu 2.



<u>3,4</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R ¹	H	H	H	H	CH ₃
R ²	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
R ³	F	F	CF ₃	CF ₃	CF ₃
X	F	F	Cl	Cl	Cl

4a und 4b lassen sich aus Oxalylfluorid, Kaliumfluorid und Dimethyl- bzw. Diethylsulfat darstellen [9]. 4c-e sind aus den Estern 5c-e zugänglich, die durch Umsetzung von Hexafluorpropenoxid mit Methanol, Ethanol bzw. Isopropanol erhalten werden [10].

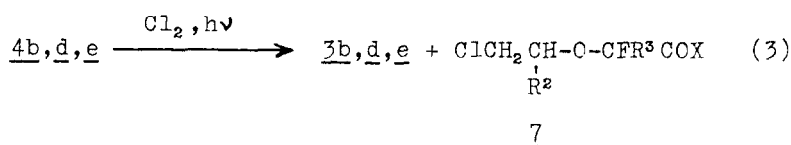


<u>4,5</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R ¹	H	H	CH ₃
R ²	H	CH ₃	CH ₃

Nach Verseifung der Ester 5c-e mit alkoholischer Natronlauge werden die trockenen, pulverisierten Natriumsalze mit Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Dimethylformamid (DMF) in die Säurechloride 4c-e umgewandelt. Die Wahl von POCl₃ oder SOCl₂ hängt davon

ab, wie gut sich 4c-e destillativ von dem überschüssigen Reagenz abtrennen läßt. Die Ausbeuten an 4c und 4d liegen zwischen 77 und 86 %. 4e bildet sich zu 48 %, als Nebenprodukt wird das Anhydrid der 2-Isopropoxyperfluorpropionsäure 6, $[(CH_3)_2CH-O-CF(CF_3)CO]_2O$, zu 15 % isoliert.

Die Lichtchlorierung von 4 läßt sich überwiegend auf der Stufe der Monochlorierung stoppen, wenn sie bei Temperaturen zwischen 0 und 30°C und mit weniger als der äquimolaren Menge Chlor durchgeführt wird. Auf diese Weise werden aus 4a und 4c die Monochlororderivate 3a und 3c in Ausbeuten von 73-76 % erhalten. Im Chlorierungsprodukt von 4b, 4d und 4e sind neben den α -Chlororderivaten 3b, 3d bzw. 3e die β -Isomeren 7b, 7d bzw. 7e vorhanden, die sich destillativ abtrennen lassen.

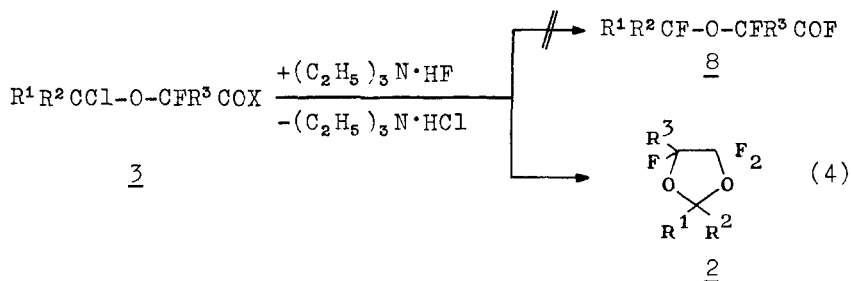


<u>7</u>	<u>b</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R ²	H	H	CH ₃
R ³	F	CF ₃	CF ₃
X	F	Cl	Cl

In Uebereinstimmung mit Literaturangaben, die z.B. die Chlorierung von Ethyl-2-chlor-1.1.2-trifluorethyl-ether (CHClF-CF₂-O-CH₂CH₃) beschreiben [11], liegen die Anteile der Nebenprodukte 7b und 7d bei 25-30 %. Die Isomeren 3e und 7e werden in praktisch äquimolaren Mengen gebildet.

CYCLISIERUNG VON 3 ZU DEN 4.5-PERFLUOR-1.3-DIOXOLANEN 2

Die Zugabe von 3 zu geschmolzenem Triethylamin-hydrofluorid, (C₂H₅)₃N·HF, ruft eine exotherme Reaktion hervor, die nicht - wie zunächst zu vermuten - Chlor gegen Fluor unter Bildung von 2-(α -Fluoralkoxy)perfluorcarbonylfluoriden 8 austauscht. Neben Triethylamin-hydrochlorid, (C₂H₅)₃N·HCl, lassen sich vielmehr in guten Ausbeuten die 4.5-Perfluor-1.3-dioxolane 2 isolieren.



<u>3</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R ¹	H	H	H	H	CH ₃
R ²	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
R ³	F	F	CF ₃	CF ₃	CF ₃

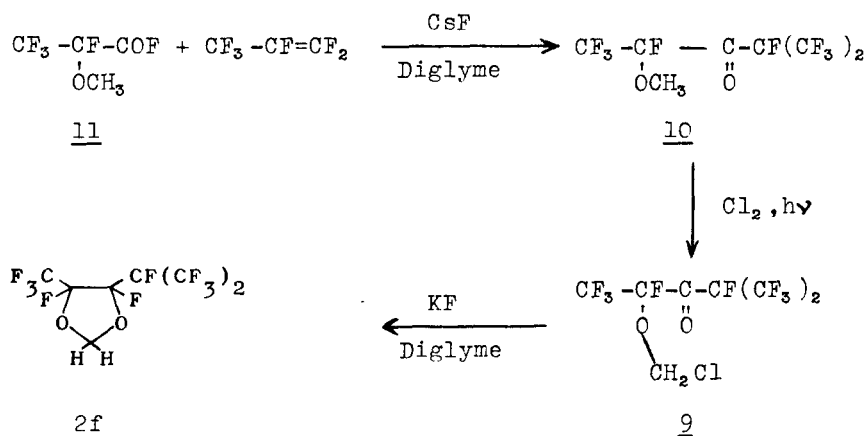
In homogener Phase, bei Verwendung von Lösemitteln wie Acetonitril, n-Butyronitril, Diglyme oder 1.4-Dioxan läuft die Ringschluß-Reaktion von 3 mit (C₂H₅)₃N·HF schon bei Raumtemperatur unter Wärmeentwicklung ab. Der Fortgang der Reaktion läßt sich durch das Auftreten eines weißen Niederschlages von (C₂H₅)₃N·HCl verfolgen, das im Gegensatz zu Triethylaminhydrofluorid in den genannten Lösemitteln schwerlöslich ist. Diese Beurteilungsmöglichkeit entfällt, wenn als Fluorierungsagens Tris-n-butylamin-hydrofluorid, (n-C₄H₉)₃N·HF, in Dimethylformamid verwendet wird. Tris-n-butylamin-hydrochlorid verbleibt vollständig in Lösung.

Benutzt man als Agens Kaliumfluorid in Acetonitril oder Diglyme, so tritt bei Raumtemperatur keine spontane Umsetzung von 3 zu 2 ein. Da KF im Gegensatz zu (C₂H₅)₃N·HF in den beiden Lösemitteln nur begrenzt löslich ist, reicht die Fluorionen-Konzentration in der Lösung nicht aus. Erst eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80°C ruft den Ringschluß von 3 zu 2 hervor.

Die Ausbeuten an 2 liegen zwischen 54 und 86 %. Sie werden für 2c-e dann erreicht, wenn die Säurechloride 3c-e mit der doppeltmolaren Menge (C₂H₅)₃N·HF oder KF umgesetzt werden. Offenbar wird ein Aequivalent Agens benötigt, um in situ aus 3c-e die entsprechenden Säurefluoride 12c-e zu bilden, die anschließend mit dem zweiten Aequivalent Agens die Cyclisierung zu 2 eingehen.

DARSTELLUNG VON 4.5-DIFLUOR-5-HEPTAFLUORISOPROPYL-4-TRIFLUOR-METHYL-1.3-DIOXOLAN 2f

Die Ringschlußreaktion von 3 unter Beteiligung von Fluorid-
ionen führt ausschließlich zu Derivaten von 2, die durch das
Fehlen eines Perfluoralkylsubstituenten an C-5 charakterisiert
sind. 2 mit je einer Perfluoralkylgruppe an C-4 und C-5 lassen
sich aus 1(α -Chloralkoxy)-perfluoralkyl-perfluoralkyl-ketonen
herstellen. So cyclisiert beispielsweise 1-Chlormethoxy-tetra-
fluorethyl-heptafluor-isopropyl-keton 9 beim Erhitzen mit
Kaliumfluorid in Diglyme auf 120°C zu 4.5-Difluor-5-hepta-
fluorisopropyl-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan 2f in einer Aus-
beute von 35 %.



Schema 5

9 ist durch photochemische Chlorierung von 1-Methoxy-
tetrafluorethyl-heptafluorisopropyl-keton 10 mit Chlor zu-
gänglich; 10 läßt sich nach einem Analogie-Verfahren [12]
durch Addition von Hexafluorpropen an 2-Methoxy-tetrafluor-
propionylfluorid 11 in Gegenwart von Cesiumfluorid herstellen.
11 wird durch einen Chlor-Fluor-Austausch aus 4c mit Kalium-
fluorid in Diglyme in einer Ausbeute von 92 % erhalten.

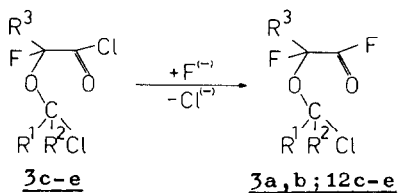
Für 2f mit den beiden asymmetrischen Atomen C-4 und C-5
findet sich in den NMR-Spektren kein Hinweis auf das Vorliegen
eines Diastereomerenengemisches, wie es bei 2d mit den asym-
metrischen Zentren an C-4 und C-2 nach Aussage des ^{19}F -NMR-
Spektrums der Fall ist.

Die Umsetzung von 3 bzw. 9 mit Fluorid-Ionen eröffnet erst-
 mals den Zugang zu 4.5-Perfluor-1.3-dioxolanen 2, die an C-2
 keine oder nur einen Alkylsubstituenten enthalten. Anderer-
 seits sind die schon aus perfluorierten Oxiranen und ali-
 phatischen Ketonen [7], [8] hergestellten 2.2-Dialkylderivate
 von 2 ebenfalls zugänglich.

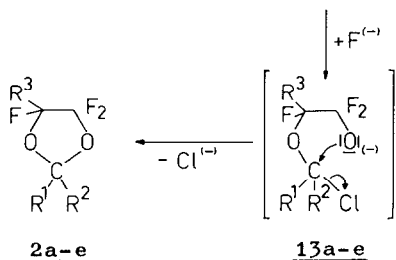
ANMERKUNGEN ZUM REAKTIONSMEECHANISMUS

Substitutionen von Chloratomen in Monochlormethyl-poly-
 fluoralkyl-ethern gegen Fluor durch Umsetzung mit Trialkyl-
 amin-hydrofluoriden erfordern Reaktionstemperaturen von 80
 bis 130°C und Reaktionszeiten von mehreren Stunden [13].
 Ähnliche Reaktionsbedingungen werden für die Darstellung
 von Monofluormethyl-polyfluoralkyl-ethern unter Verwendung
 von Kaliumfluorid beschrieben [14], [15].

Für die bei Raumtemperatur beginnende Reaktion von 3 mit
 $(C_2H_5)_3N \cdot HF$ wird daher als erster Reaktionsschritt nicht der
 Chlor-Fluor-Austausch in der α -Chloralkoxygruppe von 3 ange-
 nommen, sondern die schon für Perfluorcarbonsäurefluoride
 und Perfluorketone bekannte Addition eines Fluorid-Ions [16]
 an die Carbonylgruppe. Bei 3c-e wird jedoch zuvor die Säure-
 chloridgruppe in den Säurefluoridrest 12c-e umgewandelt.



(6)



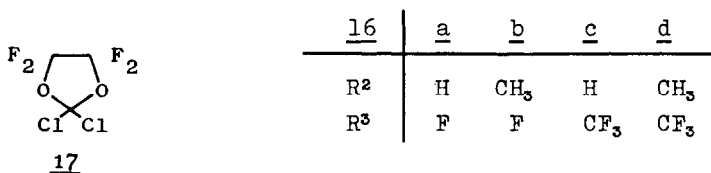
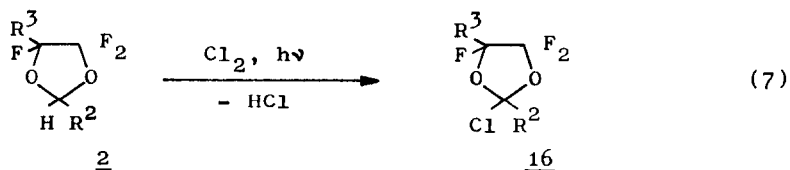
Das nach Schema (6) gebildete Alkoxid-Ion in 13 verdrängt nukleophil das Chloratom der α -Chloralkoxy-Gruppe. Das Ergebnis dieser intramolekularen S_N -Reaktion sind die 4.5-Perfluor-1.3-dioxolane 2a-e. In gleicher Weise läßt sich die Bildung von 2f aus 9 - Anlagerung eines Fluorid-Ions an den Carbonylkohlenstoff von 9 und intramolekulare Substitution des Chloratoms der Chlormethoxygruppe - formulieren.

Für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus spricht, daß bei Temperaturen bis 80°C keine Reaktion zwischen Kaliumfluorid und Chlormethoxy-difluoressigsäure-methylester (14, $\text{ClCH}_2\text{-O-CF}_2\text{COOCH}_3$) beobachtet wird. Einerseits unterbindet die Umwandlung von 3a in den Methylester 14 die Bildung des Alkoxid-Ions 13a, so daß kein 2a entstehen kann, andererseits findet auch keine Chlorsubstitution zu Fluormethoxy-difluoressigsäure-methylester (15, $\text{FCH}_2\text{-O-CF}_2\text{COOCH}_3$) statt.

EIGENSCHAFTEN UND HALOGENIERUNG VON 2

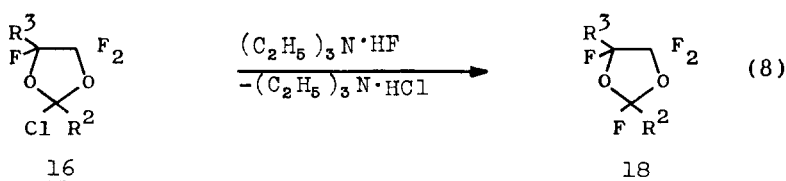
Die 4.5-Perfluor-1.3-dioxolane 2 sind farblose, wasserklare Flüssigkeiten mit angenehmem Geruch. Sie werden durch Erwärmen in einer alkoholischen Lösung von Natriumhydroxid oder Natriumethylat hydrolytisch gespalten. Natriumfluorid und Natriumoxolat lassen sich bei der basischen Spaltung von 2a nachweisen.

2 mit Wasserstoffatomen an C-2 lassen sich mit elementarem Chlor umsetzen. Unter Belichtung mit einer 150-Watt-Lampe und bei Temperaturen zwischen 5 und 30°C werden die Monochlorderivate 16 erhalten.



Als Nebenprodukt bildet sich bei der Lichtchlorierung von 2a neben 16a das 2.2-Dichlorderivat 17, das destillativ nicht von 16a abgetrennt werden kann. Bei Verwendung von UV-Licht und überschüssigem Chlor wird aus 2a ausschließlich 17 erhalten.

Die 2-Chlor-4.5-perfluor-1.3-dioxolane 16 reagieren mit Triethylamin-hydrofluorid in Acetonitril oder n-Butyronitril zu den 2-Fluor-4.5-perfluor-1.3-dioxolanen 18. Für die Erzielung guter Ausbeuten sind Reaktionstemperaturen bis 80°C erforderlich.



<u>18</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R ²	H	CH ₃	H	CH ₃
R ³	F	F	CF ₃	CF ₃

Unter diesen Reaktionsbedingungen sind die Chloratome in 17 nicht gegen Fluor substituierbar.

Die Derivate 16c und 16d sowie 18c und 18d entstehen als Diastereomerengemische, deren Komponenten im ¹⁹F-NMR-Spektrum deutlich erkennbar sind. Alle 16 und 18 sind farblose, wasserklare Flüssigkeiten. Die stechend riechenden 16 siedern erwartungsgemäß circa 30° höher als die etherisch riechenden 18.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche werden - wenn nicht anders angegeben - in ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt. - Die ¹H-NMR-Spektren sind mit einem Varian-Gerät T60 (TMS als innerer Standard), die ¹⁹F-NMR-Spektren mit einem Varian-Gerät XL 100 (CFCl₃ als innerer Standard) aufgenommen worden.

Ausgangsverbindungen

Die Alkoxy-perfluoracetylfluoride 4a und 4b wurden aus Oxalylfluorid, Dialkylsulfaten und Kaliumfluorid erhalten [9], die 2-Alkoxy-perfluorpropionsäureester 5c-e aus Hexafluorpropenoxid und Alkoholen hergestellt [10]. Die Trialkylaminhydrofluoride wurden in situ aus Trialkylamin-tris-hydrofluoriden [17] und Trialkylaminen erzeugt, Kaliumfluorid und Cesiumfluorid im Vakuum bei 150°C entwässert.

2-Alkoxy-perfluorpropionsäure-chloride 4c-e

1 mol 2-Alkoxy-perfluorpropionsäureester [10] 5c-e wird in 1200 ml Ethanol gegeben, die Lösung zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 3h wird eine Lösung von 1 mol NaOH in 800 ml Wasser zuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abgekühlt, mit wenigen Tropfen 2n H₂SO₄ neutralisiert und zur Trockne eingengt. Der Restwassergehalt wird mit Benzol/Ethanol (4:1) und Benzol azeotrop entfernt.

1) Umsetzung mit POCl₃

Das pulverisierte Natriumsalz wird in 1 mol Phosphoroxychlorid bei 0°C aufgeschlämmt. Beim Aufheizen bis auf 120°C destilliert über eine Destillationsbrücke Produkt ab. Nach 3 stündiger Reaktion wird bei 260 mm Hg Restflüssigkeit aus dem Rückstand abgezogen. Eine fraktionierte Destillation liefert reine 4.

(a) 2-Methoxy-tetrafluorpropionsäurechlorid (4c)

Aus 198 g (1.04 mol) 5c bilden sich 166.5 g (82.3 %) 4c, Sdp. 79-80°C/745 mm. - ¹H-NMR (CCl₄): δ=3.64 (s, CH₃-O). - C₄H₃ClF₄O₂ (194.5) Ber.: C 24.70; H 1.55; Cl 18.23; F 39.07 %; Gef.: C 24.70; H 1.55; Cl 18.29; F 39.12 %.

(b) 2-Ethoxy-tetrafluorpropionsäurechlorid (4d)

218 g (1 mol) 5d setzen sich zu 180 g (86.3 %) 4d um, Sdp. 97°C/773 mm. - ¹H-NMR (CCl₄): δ=1.33 (t, J=7 Hz, 3H, CH₃), 3.95 (m, 2H, CH₂). - C₅H₅ClF₄O₂ (208.6) Ber.: C 28.80; H 2.42; Cl 17.00; F 36.44 %; Gef.: C 28.63; H 2.40; Cl 16.92; F 36.14%

2) Umsetzung mit SOCl₂

Das pulverförmige Natriumsalz wird in 3 mol Thionylchlorid bei 0°C und in N₂-Atmosphäre eingeschlämmt. Nach Zugabe von 1 Tropfen Dimethylformamid wird das Reaktionsgemisch auf 80-100°C erwärmt. Dabei entwickeln sich HCl und SO₂. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird 4 durch fraktionierte Destillation von überschüssigem SOCl₂ abgetrennt.

(a) 2-Ethoxy-tetrafluor-propionsäurechlorid (4d)

436 g (2 mol) 5d reagieren zu 324 g (77.7 %) 4d, Sdp. 96°C/770 mm.

(b) 2-Isopropoxy-tetrafluor-propionsäurechlorid (4e)

Aus 246 g (1 mol) 5e werden 107 g (48 %) 4e, Sdp. 107-108°C/752mm. - ¹H-NMR (neat): δ=1.33 (d, 6H, CH₃, J=6Hz), 4.28 (sept, 1H, CH, J=6Hz). - C₆H₇ClF₄O₂ (222.6) Ber.: C 32.38; H 3.17; Cl 15.93; F 34.15 %; Gef.: C 32.13; H 3.09; Cl 16.08; F 33.93%.

Als Nebenprodukt werden 29.5 g (15.1 %) 2-Isopropoxy-tetrafluor-propionsäure-anhydrid (6) erhalten. Sdp. 71-72°C/4 mm. - C₁₂H₁₄F₈O₅ (390.2) Ber.: C 36.93; H 3.62; F 38.95 %; Gef.: C 36.89; H 3.60; F 38.54 %.

2-Methoxyperfluorpropionsäurefluorid (11)

145 g (2.5 mol) trockenes Kaliumfluorid werden in 500 ml trockenem n-Butyronitril suspendiert. Bei einer Innentemperatur von 25-33°C werden innerhalb von 3.5 Stunden 194.5 g (1 mol) 2-Methoxy-tetrafluor-propionsäurechlorid (4c) zuge tropft. Die Reaktion ist schwach exotherm. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100-125°C destilliert das 2-Methoxy-tetrafluorpropionsäure-fluorid über eine 30 cm Füllkörperkolonne ab. Auswaage: 165 g (92.6 %) 11, Sdp. 47°C/760 mm. - C₄H₃F₅O₂ (178.1) Ber.: C 26.98; H 1.70; F 53.35 %; Gef.: C 27.36; H 1.87; F 53.24 %.

1-Methoxy-tetrafluorethyl-heptafluorisopropyl-keton (10)

In einem 2 l V₄A-Autoklaven werden 400 ml trockenes Diglyme, 15 g (0.1 mol) Cesiumfluorid und 426 g (2.4 mol) 11

vorgelegt. In den auf -50°C abgekühlten Autoklaven werden 360 g (2.4 mol) Hexafluorpropen ($\text{CF}_3\text{-CF=CF}_2$) einkondensiert. Beim Aufheizen auf 100°C springt die Reaktion an und ist nach wenigen Minuten beendet. Der Druck fällt auf 1 bar ab. Das Rohprodukt wird dem Autoklaven entnommen und fraktioniert destilliert. Auswaage: 568 g (72.1 %) 10, Sdp. $97\text{-}98^{\circ}\text{C}/7\text{ mm.}$ - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3.65$ (s, 3H, OCH_3). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=-188.57$ (dm, 1F, $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\underline{J}=42\text{ Hz}$), -138.12 (d, 1F, $\text{CF}(\text{CF}_3)$, $\underline{J}=42\text{ Hz}$), -78.13 (m, 3F, $\text{CF}_2\text{-CF}(\text{OCH}_3)\text{-}$), -73.79 (m, 6F, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$). - $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_{11}\text{O}_2$ (328.1) Ber.: C 25.62; H 0.92; F 63.70 %; Gef.: C 25.24; H 0.90; F 64.78 %.

Photochlorierung von 4a-e und 10

In einem zylindrischen Chlorierungsgefäß mit CO_2 -Kühler, Thermometer, Magnetrührer und Gaseinleitungsrohr mit Fritten-Ansatz wird 4 bzw. 10 vorgelegt. Unter Außenkühlung mit Eiswasser und Belichtung mit einer Lichtquelle (I: 150 Watt-Lampe, II: UV-Lampe) wird gasförmig Chlor eingeleitet. Entweichendes Chlorwasserstoff-Gas wird in Wasser absorbiert, der Umsatz durch Chlorid-Titration bestimmt. Am Ende der Reaktion werden überschüssiges Chlor und gelöster Chlorwasserstoff aus dem Chlorierungsprodukt mit Stickstoff herausgetrieben. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation aufgetrennt. Ergebnisse s. Tab. 1 und Tab. 2.

Darstellung von 2

(a) durch Umsetzung von 3 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HF}$ ohne Solvens
Zu vorgelegtem $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HF}$ - hergestellt aus Triethylamin-tris-hydrofluorid und Triethylamin im Verhältnis 1:2 - wird bei 40°C 3 zugetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch bis auf 70°C . Nach Ende der Reaktion wird 2 aus dem Gemisch herausdestilliert, durch Waschen mit 2n HCl und Wasser von Spuren Triethylamin befreit und durch Fraktionierung gereinigt. Ergebnisse s. Tab. 3 und Tab. 4.

(b) durch Reaktion von 3 mit $(C_2H_5)_3N \cdot HF$ in Gegenwart eines Solvens

Im Molverhältnis 2:1 werden nacheinander trockenes Triethylamin und Triethylamin-tris-hydrofluorid in trockenes Solvens eingetropft. Zu der klaren Lösung wird 3 bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben, wobei die Innentemperatur ansteigt und ein weißer Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid ausfällt. Während der Reaktion wird die Temperatur durch Kühlen mit einem Eisbad kontrolliert. Anschliessend wird 2 aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert, wobei die Temperatur bis zum Siedepunkt des Solvens ansteigen soll. Das rohe 2 wird zur Entfernung von Spuren Triethylamin mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert. Ergebnisse s. Tab. 3 und 4.

(c) durch Umsetzung von 3 mit Kaliumfluorid in einem Solvens

Trockenes Kaliumfluorid wird in trockenem Solvens suspendiert. Bei Raumtemperatur wird 3 zugetropft, anschließend das Reaktionsgemisch auf Temperaturen um $80^\circ C$ erhitzt und einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Menge an Feststoff vermehrt sich dabei. 2 wird dann über eine kurze Füllkörperkolonne aus dem Reaktionsprodukt herausdestilliert. Ergebnisse s. Tab. 3 und Tab. 4.

Chlorierung von 2a:

In einem Kolben mit Magnetrührstab, Kohlendioxid-Kühler, Thermometer und Gaseinleitungsrohr werden 300 g (2.05 mol) 2a vorgelegt. Das mit einer 150-Watt-Lampe belichtete 2a wird mit 150 g (2.11 mol) gasförmigem Chlor umgesetzt, wobei die Reaktionstemperatur bei etwa $20^\circ C$ gehalten wird. Die Destillation über eine Füllkörperkolonne ergibt eine Fraktion von 204 g mit einem Sdp. $45.1^\circ C/750$ mm, die zu 85 % aus 2-Chlor-4.4.5.5-tetrafluor-1.3-dioxolan (16a) und 15 % 2.2-Dichlor-4.4.5.5-tetrafluor-1.3-dioxolan (17) besteht und destillativ nicht mehr auftrennbar ist. - 16a 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 7.20$ (t, 1H, $J = 4.5$ Hz). - $C_3HClF_4O_2$ HR-MS: M-1 Ber.: bei ^{35}Cl 178.9523; Gef.: 178.9500; Ber.: bei ^{37}Cl 180.9493; Gef.: 180.9459.

Tab. 1.

Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Produkte der Photochlorierung von 4 bzw. 10

Edukt	$\frac{\text{mol Chlor}}{\text{mol Edukt}}$	Reaktions- temp. [°C]	Licht-a) quelle	Produkt <u>3</u> , <u>7</u> bzw. <u>2</u>	Sdp. [°C/Torr]	%Ausb.
<u>4a</u>	0.99	15-25	I	Chlormethoxy-difluoracetyl- fluorid (<u>3a</u>)	72-73/760	76
<u>4b</u>	0.85	20-30	II	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-Chlorethoxy-difluor-} \\ \text{acetylfluorid (3b)} \\ \beta\text{-Chlorethoxy-difluor-} \\ \text{acetylfluorid (7b)} \end{array} \right.$	83/760	50
<u>4c</u>	0.84	0-7	II	2(Chlormethoxy)tetrafluor- propionsäure-chlorid (<u>3c</u>)	106-110/760 113-115/755	16 73

<u>4d</u>	0.74	5-10	II	<p>2(α-Chlorethoxy)-tetrafluorpropionsäure-chlorid(<u>3d</u>)</p> <p>2(β-Chlorethoxy)-tetrafluorpropionsäure-chlorid(<u>7d</u>)</p>	100/400	53
<u>4e</u>	0.73	5-10	I	<p>2(α-Chlorisopropoxy)tetrafluorpropionsäurechlorid(<u>3e</u>)</p> <p>2(β-Chlorisopropoxy)tetrafluorpropionsäurechlorid(<u>7e</u>)</p>	90-92/150	30.7
<u>10</u>	0.80	4-10	I	1-Chlormethoxy-tetrafluorethyl-heptafluorisopropylketon(<u>9</u>)	96-99/150	26.5
					93-94/290	63.8

a) I: 150-Wattlampe II: UV-Lampe

Tab. 2.

Analysen- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Chlorierungsprodukte von **4** bzw. **10**

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten				$^1\text{H-NMR}$ (Solvens) δ -Werte (TMS_{int})	
		C	H	Cl	F		
<u>3a</u>	$\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_3\text{O}_2$ (162.5)	Ber.	22.17	1.24	21.82	35.08	(CCl_4) 5.66 (s, $\text{CH}_2\text{Cl-O}$)
		Gef.	22.21	1.30	21.59	34.40	
<u>3b</u>	$\text{C}_4\text{H}_4\text{ClF}_3\text{O}_2$ (176.5)	Ber.	27.21	2.28	20.08	32.29	(CCl_4) 1.88 (d, $\underline{\text{J}}=5.5\text{Hz}$, 3H, CH_3), 6.16 (q, $\underline{\text{J}}=5.5\text{Hz}$, 1H, CHClO)
		Gef.	27.28	2.16	20.17	31.54	
<u>7b</u>	$\text{C}_4\text{H}_4\text{ClF}_3\text{O}_2$ (176.5)	Ber.	27.21	2.28	20.08	32.29	(CCl_4) 3.70 (t, $\underline{\text{J}}=6\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{O}$), 4.25 (t, $\underline{\text{J}}=6\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{O}$)
		Gef.	27.14	2.30	20.21	30.75	
<u>3c</u>	$\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_2$ (229.0)	Ber.	20.98	0.88	30.97	33.19	(CDCl_3) 5.60 (m, $\text{CH}_2\text{Cl-O}$)
		Gef.	20.72	0.82	31.18	33.04	

<u>3d</u>	$C_6H_4Cl_2F_4O_2$ (243.0)	Ber. 24.71 1.66 29.18 31.28 Gef. 24.62 1.60 29.22 30.73	($CDCl_3$) 1.88 (d, $J=5.5$ Hz, 3H, CH_3), 6.03 (m, $J=5.5$ Hz, 1H, $-CHClO$)
<u>7d</u>	$C_6H_4Cl_2F_4O_2$ (243.0)	Ber. 24.71 1.66 29.18 31.28 Gef. 24.60 1.50 28.95 31.17	($CDCl_3$) 3.68 (m, 2H, CH_2Cl-CH_2O), 4.12 (m, 2H, CH_2Cl-CH_2O)
<u>3e</u>	$C_6H_6Cl_2F_4O_2$ (257.0)	Ber. 28.04 2.35 27.59 29.57 Gef. 27.83 2.30 27.24 29.61	($CDCl_3$) 1.95 (s)
<u>7e</u>	$C_6H_6Cl_2F_4O_2$ (257.0)	Ber. 28.04 2.35 27.59 29.57 Gef. 28.28 2.33 26.64 29.61	($CDCl_3$) 1.45 (d, $J=6$ Hz, 3H, CH_3), 3.58 (m, 2H, CH_2Cl), 4.38 (m, 1H, CH)
<u>9</u>	$C_7H_2ClF_{11}O_2$ (362.6)	Ber. 23.19 0.56 9.78 57.65 Gef. 23.12 0.52 10.67 57.04	($CDCl_3$) 5.60 (m)

Tab. 3.

Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung der 4.5-Perfluor-1.3-dioxolane 2

Edukt	Fluorierungs- mittel MF	mol MF		Solvens	Reaktions- temp. [°C]	Produkt 2	Sdp. [°C / Torr]	%Ausb.
		mol Edukt						
<u>3a</u>	(C ₂ H ₅) ₃ N·HF	1.43		-	40-70	4.4.5.5-Tetrafluor- 1.3-dioxolan (<u>2a</u>)	44/760	75
<u>3a</u>	(C ₂ H ₅) ₃ N·HF	1.49		Acetonitril	25-84	<u>2a</u>	44/760	72
<u>3a</u>	(C ₂ H ₅) ₃ N·HF	1.20		n-Butyro- nitril	30-40	<u>2a</u>	38-40/754	63
<u>3a</u>	KF	1.50		Acetonitril	78-82	<u>2a</u>	39-42/750	86
<u>3a</u>	KF	1.50		Diglyme	78-82	<u>2a</u>	43/755	72.4
<u>3b</u>	(C ₂ H ₅) ₃ N·HF	1.50		-	70	4.4.5.5-Tetrafluor- 2-methyl-1.3-dioxo- lan (<u>2b</u>)	55/750	85

<u>3c</u>	$(C_2H_5)_3N \cdot HF$	2.40	Acetonitril	25-72	4.5.5-Trifluor-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (<u>2c</u>)	63/762	67
<u>3c</u>	$(n-C_4H_9)_3N \cdot HF$	2.54	Dimethylformamid	20-132	<u>2c</u>	62/744	54
<u>3c</u>	$(C_2H_5)_3N \cdot HF$	2.11	1.4-Dioxan	20-99	<u>2c</u>	62/750	54
<u>3d</u>	$(C_2H_5)_3N \cdot HF$	2.38	n-Butyronitril	20-116	4.5.5-Trifluor-2-methyl-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (<u>2d</u>)	71-72/754	85
<u>3e</u>	$(C_2H_5)_3N \cdot HF$	2.05	n-Butyronitril	20-118	4.5.5-Trifluor-2.2-dimethyl-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (<u>2e</u>)	85-86/748*	64
<u>2</u>	KF	2.50	Diglyme	20-120	4.5-Difluor-5-heptafluorisopropyl-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (<u>2f</u>)	122/742	35.4

* Lit. 9) 84-85°C

Analysen-, ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Daten der hergestellten 4.5-Perfluor-1.3-dioxolane 2

Verb.	Summenformel Analysendaten		Spektroskopische Daten			
	(Molmasse)	C	H	F		
<u>2a</u>	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_2$ (146.0)	Ber. 24.67	1.38	52.03	(neat) 5.36 (quint, $\underline{J}=3\text{Hz}$, 2H)	^{19}F -NMR (Solvens) δ -Werte (CFCl_3 ext.) (CDCl_3)-88.5 (t, $\underline{J}=6\text{Hz}$, 4F)
		Gef. 24.72	1.47	51.84		
<u>2b</u>	$\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_4\text{O}_2$ (160.1)	Ber. 30.01	2.52	47.48	(CCl_4) 1.62 (d, $\underline{J}=5\text{Hz}$, 3H, CH_3)	^{19}F -NMR (Solvens) δ -Werte (CFCl_3 ext.) (CDCl_3)-85.5 (dm, 2F), -88.6 (dm, 2F)
		Gef. 30.17	2.43	45.54	5.69 (m, 1H, CH)	
<u>2c</u>	$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2$ (196.1)	Ber. 24.50	1.03	58.15	(neat) 5.25-5.70 (m, 2H)	^{19}F -NMR (Solvens) δ -Werte (CFCl_3 ext.) (CDCl_3)-80.4 (m, 3F), CF_2), -81.8 (dm, $\underline{J}=140\text{Hz}$, 1F, CF_2), -89.0 (m, $\underline{J}=140\text{Hz}$, 1F, CF_2), -130 (m, 1F, CF)
		Gef. 24.58	1.09	57.04		

<u>2d.</u>	$C_6H_4F_6O_2$ (210.1)	Ber. 28.59 Gef. 28.76	1.92 1.89	54.26 53.74	($CDCl_3$) 1.63 (m, 3H, CH_3), 5.45-6.20 (m, 1H, CH)	($CDCl_3$) 2-Isomere A:B=3:2; -79.2 (dm, $J=144$ Hz, 1F, CF_2), -80.6 (m, 3F, CF_3 , [B]), -81.2 (m, 3F, CF_3 [A]), -82.2 (dm, $J=144$ Hz, 1F, CF_2), -89.1 (dm, $J=144$ Hz, 1F CF_2), -120.8 (m, 1F, $CF-CF_3$ [B]), -131.1 (m, 1F, $CF-CF_3$ [A])
<u>2e</u>	$C_6H_8F_6O_2$ (224.1)	Ber. 32.16 Gef. 32.20	2.70 2.73	50.87 50.63		($CDCl_3$) -70.7 (d quint, $J=142$ Hz, 1F, CF_2), -75.7 (m, 3F, CF_3), -78.7 (dd, $J=142$ Hz und 12Hz, 1F, CF_2), -116 (m, 1F, CF_2CF_3)
<u>2f</u>	$C_7H_2F_{12}O_2$ (346.1)	Ber. 24.29 Gef. 24.22	0.58 0.58	65.89 64.94		($CDCl_3$) -72.2 (m, 3F, CF_3), -73.3 (m, 3F, CF_3), -78.9 (m, 3F, CF_3), -117 (m, 1F, $CF(CF_3)_2$), -125.6 (m, 1F, - $OCF-$), -185.1 (m, 1F, $CF(CF_3)_2$)

Die Weiterchlorierung von 190 g der Fraktion mit Sdp. $45.1^{\circ}\text{C}/750$ mm unter Verwendung einer Quecksilber-Hochdrucklampe, bei einer Rückflußtemperatur von ca. 50°C und 75 g (1.06 mol) Chlor bis zur bleibenden, gelbgrünen Färbung ergibt 191 g (0.89 mol) 2.2-Dichlor-4.4.5.5-tetrafluor-1.3-dioxolan (17). Sdp. $47-48^{\circ}\text{C}/750$ mm. - ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -87.08$ (s). -

17 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_2$ (214.9) Ber.: C 16.76; Cl 32.99; F 35.36 %; Gef.: C 16.87; Cl 32.83; F 35.12 %.

2-Chlor-4.4.5.5-tetrafluor-2-methyl-1.3-dioxolan (16b)

75 g (0.47 mol) 2b werden bei $20-30^{\circ}\text{C}$ und Belichtung mit einer 150-Watt-Lampe mit 33 g (0.465 mol) Chlor umgesetzt. Die Destillation des Produktes über eine Füllkörperkolonne liefert 77 g (85 %) 16b. - Sdp. $59^{\circ}\text{C}/760$ mm. - ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.20$ (s). - ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -85.73$ (m). -

$\text{C}_4\text{H}_3\text{ClF}_4\text{O}_2$ (194.5) Ber.: C 24.70; H 1.55; Cl 18.23; F 39.27%; Gef.: C 24.95; H 1.65; Cl 18.25; F 39.27 %.

2-Chlor-4.4.5-trifluor-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (16c)

In einem zylindrischen Chlorierungsgefäß mit Gaseinleitungs-fritte, Magnetührer, Thermometer und Kohlendioxid-Kühler werden 613 g (3.13 mol) 2c vorgelegt. Bei $5-10^{\circ}\text{C}$ und Belichtung mit einer 150-Watt-Lampe werden 207 g (2.92 mol) Chlor gasförmig eingeleitet. Nach Entfärbung der Lösung wird das Reaktionsprodukt fraktioniert destilliert. 660 g (98 % bez. auf eingeleitetes Chlor) 16c als Diastereomeregemisch $\text{C:D}=2:5$, Sdp. $65.5^{\circ}\text{C}/760$ mm. - ^1H -NMR (CDCl_3): Diastereomeres C: $\delta = -79.1$ (dm, 1F, CF_2 , $\underline{J} = 140$ Hz); -80.5 (m, 3F, CF_3), -89.4 (dm, 1F, CF_2 , $\underline{J} = 140$ Hz); -126.0 (m, 1F, CF). Diastereomeres D: $\delta = -81.0$ (m, 3F, CF_3); -82.3 (m, 2F, CF_2), -129.2 (m, 1F, CF).

$\text{C}_4\text{HClF}_6\text{O}_2$ (230.5) Ber.: C 20.84; H 0.44; Cl 15.38; F 49.46 %; Gef.: C 20.79; H 0.51; Cl 15.42; F 49.33 %.

2-Chlor-4.5.5-trifluor-2-methyl-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (16d)

In einem zylindrischen Chlorierungsgefäß werden bei 4-12°C und bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe 968 g (4.6 mol) 2d mit 342 g (4.82 mol) Chlor zur Reaktion gebracht, was 16 Std. in Anspruch nimmt. Nach Spülen mit Stickstoff zur Entfernung von überschüssigem Chlor und gelöstem Chlorwasserstoff wird das Rohprodukt mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert destilliert. 945 g (84 %) 16d als Gemisch der Diastereomeren E:F=3:2, Sdp. 78°C/761 mm. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (s, 3H, CH₃) 2.20 (s, 3H, CH₃). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = - 79.1 bis -82.0 (m, CF₃ E; CF₃ F; CF₂ E; 1F, CF₂ F), - 88.8 (dm, 1F, CF₂, J = 144 Hz F), - 123.5 (m, 1F, CF F), - 130.6 (m, 1F, CF E). C₅H₃ClF₅O₂ (244.5) Ber.: C 24.56; H 1.24; Cl 14.50; F 46.62 %; Gef.: C 24.68; H 1.29; Cl 13.64; F 46.77 %.

2.4.4.5.5-Pentafluor-1.3-dioxolan (18a)

In einem Kolben, an den hinter einem Rückflußkühler (ca. 20°C) eine Kältefalle (- 78°C) geschaltet ist, wird in eine Lösung von 196 g (1.62 mol) Triethylamin-hydrofluorid in 100 ml trockenem Acetonitril ein Gemisch von 243 g (1.30 mol) 16a und 58 g (0.4 mol) 2a bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erwärmt. Die fraktionierte Destillation des Kältefalleninhaltes liefert 197 g (92.5 %) 18a, Sdp. 14°C/750 mm. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.50 (dt, J = 80 und 10 Hz). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = - 77.7 (dtt, 1F, CHF, J = 80 Hz), - 85.5 (dm, 2F, -OFCF-FCF-O-), - 88.4 (dm, 2F, -O-FCF-FCF-O-). - C₃HF₅O₂ HR-MS für M-1, Ber.: 162.9818; Gef.: 162.9839.

2.4.4.5.5-Pentafluor-2-methyl-1.3-dioxolan (18b)

In 250 ml trockenem Acetonitril werden 121 g (1 mol) (C₂H₅)₃N·HF und 179 g (0.92 mol) 16b auf 60-70°C erwärmt. Dabei bildet sich 18b, das langsam über eine kurze Kolonne

abdestilliert wird. Das rohe 18b wird über eine 50 cm Füllkörperkolonne redestilliert. 120 g (73.2 %) 18b, Sdp. 32-33°C /760 mm. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.93$ (d, $J = 13.5$ Hz). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -56.85$ (m, 1F), -85.12 (dm, 2F, CF_2 , $J = 130$ Hz), -87.83 (dm, 2F, CF_2 , $J = 130$ Hz). $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_5\text{O}_2$ (178.1) Ber.: C 26.98; H 1.70; F 53.35 %; Gef.: C 27.13; H 1.71; F 53.29 %.

2.4.5.5-Tetrafluor-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (18c)

In 250 ml trockenem n-Butyronitril werden nacheinander 110 g (1.09 mol) Triethylamin und 88 g (0.546 mol) Triethylamin-tris-hydrofluorid zur Bildung von 198 g (1.64 mol) Triethylamin-hydrofluorid gegeben. Zu der klaren Lösung werden anschließend bei Raumtemp. 312 g (1.35 mol) 16c getropft, wobei eine schwach exotherme Reaktion auftritt und Triethylaminhydrochlorid aus der hellbraunen Lösung ausfällt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemp. werden 274 g Produkt mit Siedepunkten zwischen 39 und 71°C abdestilliert. Im Destillationsrückstand lassen sich 1.16 Mol Triethylamin-hydrochlorid durch eine Chlorid-Titration nachweisen. Das Destillat wird noch einmal fraktioniert. 232 g (80.3 %) 18c (Diastereomere $\underline{\text{G}}:\underline{\text{H}}=3:1$), Sdp. 37°C/756 mm. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.55$ (dm, 1H, $J = 79$ Hz). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): Diastereomeres $\underline{\text{G}}$: $\delta = -75.2$ (dm, 1F, CHF , $J = 79$ Hz), -81.2 (m, 3F, CF_3), -82.7 (m, 2F, CF_2), -127.5 (m, 1F, CF); Diastereomeres $\underline{\text{H}}$: $\delta = -77.8$ (dm, 1F, CHF , $J = 79$ Hz), -78.9 (dm, 1F, CF_2 , $J = 140$ Hz), -80.8 (m, 3F, CF_3), -88.8 (dm, 1F, CF_2 , $J = 140$ Hz), -126.7 (m, 1F, CF). $\text{C}_4\text{HF}_7\text{O}_2$ (214.0) Ber.: C 22.44; H 0.47; F 62.13%; Gef.: C 22.10; H 0.40; F 60.8 %.

2.4.5.5-Tetrafluor-2-methyl-4-trifluormethyl-1.3-dioxolan (18d)

In 750 ml trockenem Acetonitril werden nacheinander 190 g (1.88 mol) Triethylamin, 151 g (0.94 mol) Triethylamin-tris-hydrofluorid und 360 g (1.47 mol) 16d bei Raumtemp. vereinigt. Das Reaktionsgemisch wird zum Rückfluß erhitzt, dabei wird

an einem Destillationskopf Produkt mit einem Siedepunkt von 51-54°C abgenommen. Nach 4tägigem Erhitzen werden 252 g Rohprodukt erhalten, die zur Entfernung von Spuren Triethylamin mit $\ln \text{H}_2\text{SO}_4$, mit Wasser und mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen werden. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Rohprodukt redestilliert. 162 g (48.3 %) 18d (Diastereomere I:K=2.5:1), Sdp. 52-53°C/758 mm. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.88$ (dm, J = 14 Hz). - $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): Diastereomeres I: $\delta = -57.2$ (m, 1F, $-\text{CF}(\text{CH}_3)-$), -79.3 (dm, 1F, CF_2 , J = 140 Hz), -81.4 (m, 3F, CF_3), -89.5 (dm, 1F, CF_2 , J = 140 Hz), -126.2 (m, 1F, CF); Diastereomeres K: $\delta = -55.7$ (m, 1F, $-\text{CF}(\text{CH}_3)-$), -82.0 (m, 3F, CF_3), -82.9 (m, 2F, CF_2), -128.4 (m, 1F, CF), $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_7\text{O}_2$ (228.1) Ber.: C 26.33; H 1.33; F 58.31 %; Gef.: C 26.40; H 1.35; F 58.20 %.

Chlormethoxy-difluoressigsäure-methylester (14)

In 110 ml trockenem Diethylether werden 13.2 g (0.41 mol) Methylalkohol vorgelegt und bei Raumtemp. 66 g (0.41 mol) 3a in 2 Std. zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nach 2stdg. Rühren mit Eiswasser und Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt sowie über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Solvens werden 55 g (77.6 %) 14 erhalten, Sdp. 83-84°C/60 mm. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.90$ (m, 3H, CH_3), 5.60 (m, 2H, CH_2Cl). - $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClF}_2\text{O}_2$ (158.5) Ber.: C 30.30; H 3.18; Cl 22.36; F 23.97%; Gef.: C 30.09; H 3.06; Cl 22.84; F 23.36 %.

LITERATUR

1. 1. Mitteil.: W. Schwertfeger und G. Siegemund, *Angew. Chem.*, 92, (1980) 123.
2. Auszugsweise vorgetragen beim 9. Internationalen Symposium über Fluorchemie 1979 in Avignon (Frankreich) und bei der 5. Winter Fluorine Conference 1981 in Daytona Beach (USA).
3. R. C. Elderfield und F. W. Short in *Heterocyclic Compounds* R. C. Elderfield, Vol. 5, S. 1-44, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

- 4 S. Y. Delavarenne, US-Pat. 3795682 (1974).
- 5 R. van Cauwenberghe, M. Anteuris und Chr. Becu, J. Fluorine Chem., 5, (1975) 277.
- 6 R. D. Chambers, Fluorine in Organic Chemistry, 1. Aufl., S. 225, Serie Interscience Monographs on Organic Chemistry (Ed. G. A. Olah), John Wiley & Sons, New York 1973.
- 7 H. S. Eleuterio, J. Macr. Sci. Chem., A6, (1972) 1027.
- 8 D. Sianesi, A. Pasetti und F. Tarli, Franz. Pat. 1503361 (1967).
- 9 O. Scherer und E. Futterer, DOS 1793240 (1968).
- 10 D. Sianesi, A. Pasetti und F. Tarli, J. Org. Chem., 31, (1966) 2312.
- 11 J. D. Park, B. Stricklin und J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc., 76, (1954) 1387.
- 12 R. D. Smith, F. S. Fawcett und D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 84, (1962) 4285.
- 13 H. Muffler und R. Franz, DOS 2823969 (1978).
- 14 R. C. Terrell, US-Pat. 3862241 (1971).
- 15 B. M. Regan und J. C. Longstreet, DOS 1954268 (1970).
- 16 M. E. Redwood und C. J. Willis, Canad. J. Chem., 45, (1967) 389.
- 17 R. Franz, J. Fluorine Chem., 15, (1980) 423.