

ERGIEBIGE UND EINFACHE SYNTHESE VON  
TRIFLUORBRENTZTRAUBENSÄURE - MONOHYDRAT

Volker Broicher und Detlef Geffken \*  
Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn  
An der Immenburg 4  
D-5300 Bonn 1, F.R.G.

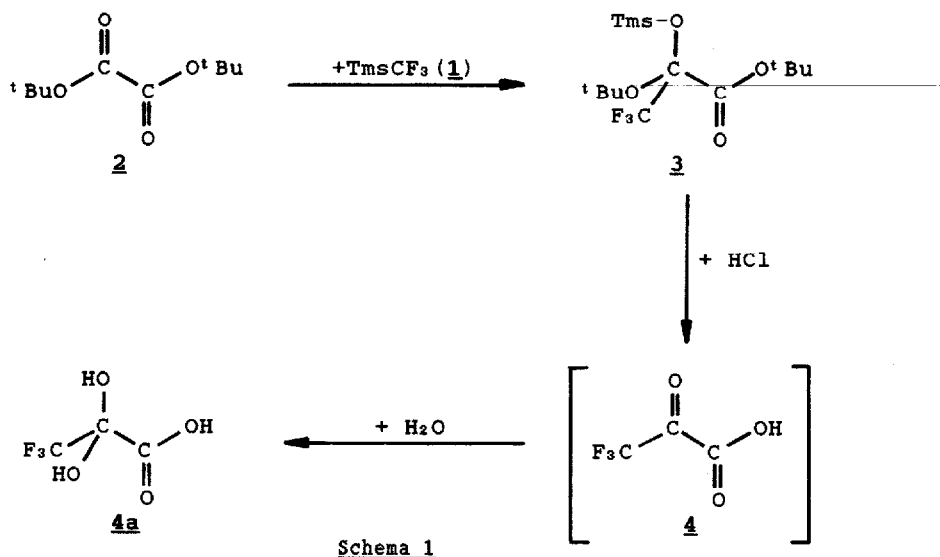
**Summary:** We here describe an efficient two-step synthesis of trifluoropyruvic acid monohydrate 4a. The procedure is based on the reaction of the well-known trifluoromethyltrimethylsilane (CF<sub>3</sub>-TMS) 1 with the di-tert-butyl oxalate 2 in the presence of tetrabutylammonium fluoride as a catalyst.

Angesichts einer jüngst von anderer Seite verfaßten Mitteilung über Additionsreaktionen von Trifluormethyltrimethylsilan 1 (TmsCF<sub>3</sub>) an Carbonylverbindungen unter Fluoridkatalyse <sup>1</sup> sowie der Tatsache, daß wir uns seit geraumer Zeit ebenfalls mit der Chemie des Trifluormethyltrimethylsilans 1 und verwandter Verbindungen befassen, <sup>2</sup> möchten wir hier ein ergiebiges und einfaches Syntheseverfahren für die sowohl aus präparativer als auch aus biologischer Sicht <sup>3</sup> hochinteressante Trifluorbrenztraubensäure 4 (Monohydrat = 4a) vorstellen.

Läßt man das nach Ruppert und Mitarb. <sup>4</sup> leicht zugängliche Trifluormethyltrimethylsilan 1 in Tetrahydrofuran auf Di-tert-butylloxalat 2 in Gegenwart katalytischer Mengen von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) einwirken, so resultiert in guter Ausbeute von 78% das isolierbare TMS-Additionsprodukt 3.<sup>5</sup> Dieses wird durch Hydrogenchlorid in Dichlormethan quantitativ zum Trifluorbrenztraubensäurederivat <sup>6</sup> 4a zerlegt (Schema 1).

Nach Zugabe des Katalysators TBAF zum anfangs farblosen Reaktionsgemisch beobachtet man eine Gelbfärbung der Lösung, die rasch in eine dunkelbraune Tönung übergeht. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt und anschließend im Vakuum destilliert.

Bemerkenswert erscheint uns die Tatsache, daß auch bei zweifachem Überschuß von 1 stets nur das Monoadditionsprodukt 3 erhalten wurde.



**Danksagung:** Wir danken Herrn Dr. G. Siegemund (Hauptlaboratorium der HOECHST AG, Frankfurt/M.) für die Bereitstellung von Bromtrifluormethan sowie der BAYER AG (Leverkusen) für die freundliche Überlassung von Chlor-trimethylsilan.

### Literatur

- \* Neue Adresse:  
 Prof. Dr. D. Geffken, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg,  
 Bundesstr. 45, 2000 Hamburg 13, F.R.G.
- 1 G. K. Surya Prakash, Ramesh Krishnamurti, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 393.
  - 2 V. Broicher; Dissertation Universität Bonn in Vorbereitung.
  - 3 a) I. L. Knunyants, B. B. Shokina, B. B. Chuleneba, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **169** (1966) 594; b) M. S. Mustafa, A. Takaoka, N. Ishikawa, Bull. Soc. Chim. Fr. **6** (1986) 944 und dort zit. Literatur.
  - 4 I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach; Tetrahedron Lett. (1984) 2195.
  - 5 (Sdp.: 50°C/0.7 Torr;  $^{19}\text{F}$ -NMR (84.7 MHz,  $\text{CFCl}_3$  ext.): -82 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, TMS ext., [ppm]): 0, 1.1, 1.3;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, TMS int.,  $\text{CDCl}_3$ , [ppm]): 1.76, 27.5, 29.7, 78.0, 83.3, 95.2 (q,  $^2\text{J}_{\text{C-F}}=32.7$  Hz), 121.5 (Q,  $^1\text{J}_{\text{C-F}}=290.1$  Hz), 167.1; IR (Film, NaCl,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2962, 1740, 1362, 1100-1250, 1000, 840).
  - 6 (Smp.: 123°C, Lit.  $^3\text{a}$ : 124-126°C;  $^{19}\text{F}$ -NMR (84.7 MHz,  $\text{CFCl}_3$  ext.,  $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-d}_6$ ): -84 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, TMS ext.,  $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-d}_6$ ): 8.1 ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, TMS int.,  $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-d}_6$ , [ppm]): 91.6 (q,  $^2\text{J}_{\text{C-F}}=33.3$  Hz), 123.0 (Q,  $^1\text{J}_{\text{C-F}}=286.7$  Hz), 168.3; IR (KBr,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3000-3600, 1735, 1090-1200, 975.

(Received in Germany 3 July 1989)