

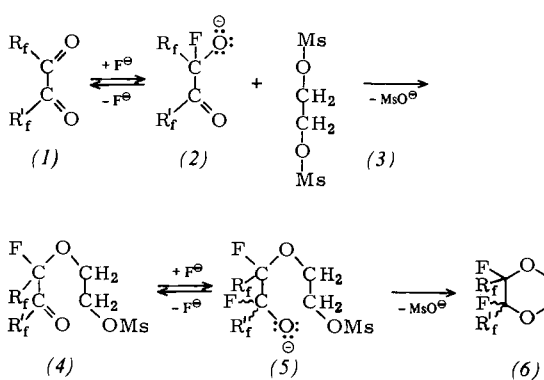
1,4-Dioxane mit vier Fluor- und/oder Trifluormethylsubstituenten an C² und C³ aus vicinalen Perfluordicarbonylverbindungen^[**]

Von Werner Schwertfeger und Günter Siegmund^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Darstellung einseitig perfluorierter 1,4-Dioxane sind bisher zwei Reaktionen bekannt. So wurde 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-dioxan (6a) in ca. 3% Ausbeute bei der katalytischen Hydrierung des schwer zugänglichen Perfluor-2,3-dihydro-1,4-dioxins erhalten^[1]. Dagegen entsteht 2,2,3,3-Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-dioxan quantitativ aus Perfluorpinakol und 1,4-Dioxan^[2].

Bei der Suche nach allgemein anwendbaren Synthesewegen für fluorierte 1,4-Dioxane (6) fanden wir, daß diese Ether bei der Reaktion von perfluorierten vicinalen Dicarboxylverbindungen (1) mit Ethylendimesylat (3) (Mesyl = Methansulfonyl) und Kaliumfluorid und/oder Caesiumfluorid im Molverhältnis 1:1:2 entstehen.



(a), $R_f = R'_f = F$; (b), $R_f = F$, $R'_f = CF_3$ oder $R_f = CF_3$, $R'_f = F$; (c), $R_f = R'_f = CF_3$

Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus. Die gleichzeitige Addition von zwei Fluorid-Ionen an (1) wurde nicht berücksichtigt.

Aus Hexafluorbiacetyl (1c)^[3] werden die diastereomeren 1,4-Dioxane (6c) im Verhältnis 10:1 erhalten. Bisher konnte das Gemisch weder durch Destillation noch durch präparative Gaschromatographie getrennt werden. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Schema 1) legt nahe, daß das sterisch günstigere *trans*-Produkt die Hauptkomponente ist.

Arbeitsvorschrift

In einem ausgeheizten Kolben mit KPG-Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden das trockene Alkalimetallfluorid und das ebenfalls getrocknete Lösungsmittel vorgelegt. Nach Zugabe von (1) und (3) wird langsam auf Reaktionstemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird durch Wasserdampfdestillation aufgearbeitet; die organische Phase wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert.

(6a): 0.5 mol (1a)^[4], 0.5 mol (3), 1.1 mol KF, 0.05 mol CsF, 500 ml Diethylen glykoldimethylether; 8 h bei 85 °C, 14% Ausbeute, $K_p = 119\text{--}121^\circ\text{C}/750$ Torr. ¹H-NMR^[5]: $\delta = 4.20$ (s); ¹⁹F-NMR^[5]: $\delta = -93.73$ (s).

(6b): 0.25 mol (1b)^[6] (als Dimer), 0.25 mol (3), 0.75 mol KF, 200 ml Tetraethylen glykoldimethylether; 24 h bei 110 °C, 4.4% Ausbeute, $K_p = 74.5\text{--}76.5^\circ\text{C}/100$ Torr. ¹H-NMR^[5]: $\delta = 3.25\text{--}4.80$ (m); ¹⁹F-NMR^[5]: $\delta = -81.27$ (m, 3 F, CF₃), -85.46 (dm, $J_{\text{gem}} = 156$ Hz, 1 F, CF₂), -87.37 (dm, $J_{\text{gem}} = 156$ Hz, 1 F, CF₂), -139.26 (m, 1 F, CF).

(6c): 0.3 mol (1c)^[3], 0.3 mol (3), 0.625 mol CsF, 200 ml Tetraethylen glykoldimethylether; 14 h bei 100–105 °C, 46% Ausbeute, $K_p = 75\text{--}90^\circ\text{C}/100$ Torr. ¹H-NMR^[5]: $\delta = 3.65\text{--}4.75$ (m); ¹⁹F-NMR^[5]: „α-Form“: $\delta = -79.76$ (m, CF₃), -125.35 (m, CF); „β-Form“: $\delta = -79.98$ (m, CF₃), -133.37 (m, CF); Intensitätsverhältnis der Signale bei -125.35 und $-133.37 \approx 1:10$.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 376]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 359-40-0 / (1b): 7309-82-2 / (1c): 685-24-5 / (3): 4672-49-5 / (6a): 56625-47-9 / (6b): 72749-36-1 / (6c): 72749-37-2.

[1] P. L. Coe, P. Dodman, J. C. Tatlow, J. Fluorine Chem. 6, 115 (1975).

[2] A. F. Eleev, S. J. Pletnev, G. A. Sokol'skii, V. F. Cherstkov, I. L. Knunyants, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1978, 509.

[3] L. O. Moore, J. Org. Chem. 35, 3999 (1970).

[4] C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. Org. Chem. 25, 2016 (1960).

[5] ¹H-NMR: Varian T 60, Solvens CDCl₃, TMS als interner Standard; ¹⁹F-NMR: Varian XL 100; Solvens CDCl₃, CFCl₃ als interner Standard.

[6] Th. Martini, DOS 2623089 (1976), Hoechst; Chem. Abstr. 88, 89652b (1978).

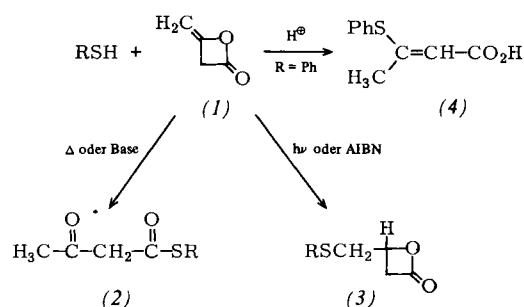
Zur Addition von Alkanthiolen an Diketen

Von Ulrich Hertenstein^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

In welchem Sinne eine säurekatalysierte Addition von Alkanthiolen an Diketen (1) stattfindet, ließ sich aus den bisher bekannten Reaktionen nicht ableiten.

Thermisch und basekatalysiert addieren sich Thiole an Diketen (1) zu Thioestern (2)^[1]; bei Belichtung oder in Ge-



genwart von Azodiisobutyronitril (AIBN) entstehen dagegen β-(Alkylthiomethyl)-β-propiolactone (3)^[2]. Diese Addition verläuft entgegen der Markownikowschen Regel. In gleicher Weise addieren sich Thiole an Vinylester. Diese Reaktion ist sowohl radikalisch^[3] als auch sauer^[4] katalysierbar.

Dagegen verläuft die ebenfalls sauer katalysierte Addition von Thiophenol an Diketen^[5] nach der Markownikow-Regel zu β-(Phenylthio)crotonsäure (4).

Wie wir fanden, addieren sich Alkanthiole H₂SO₄-katalysiert in Ether entgegen der Markownikow-Regel an Diketen

[*] Dr. W. Schwertfeger, Dr. G. Siegmund
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Cyclisierungen unter Beteiligung von Fluorid-Ionen, 1. Mitteilung.

[*] Dr. U. Hertenstein
Werk Gersthofen, Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

(1). Die Addukte (3) wurden isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert (Tabelle 1).

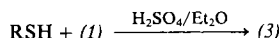


Tabelle 1. Daten der β-(Alkylthiomethyl)-β-lactone (3).

R	Kp [°C/ Torr]	Ausb. [%]	IR [cm ⁻¹] ν _{C=O}	¹ H-NMR (δ-Werte)
(3a) n-C ₄ H ₉	111–115/ 0.06	72	1780	0.95 (d, 3H); 1.10–1.75 (m, 4H); 2.25–3.00 (m, 4H); 3.55 (quin, 1H); 4.25 (J _{AB} = 12.3 Hz, 1H); 4.26 (J _{AB} = 12.3 Hz, 1H)
(3b) i-C ₄ H ₉	90–93/ 0.15	68	1780	1.05 (d, 6H); 1.76 (m, 1H); 2.48 (d, 2H); 2.55–2.80 (m, 2H); 3.6 (quin, 1H); 4.30 (J _{AB} = 12.3 Hz, 1H); 4.40 (J _{AB} = 12.3 Hz, 1H)
(3c) C ₂ H ₅	75–80/ 0.2	59	1780	

γ-Substituierte Crotonsäureester (5) können ohne Isolierung von (3) durch Zugabe eines Alkohols und Temperaturerhöhung erhalten werden (vgl. Tabelle 2).

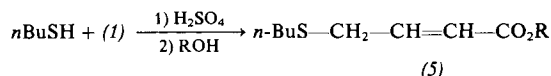


Tabelle 2. Daten der γ-(n-Butylthio)crotonsäureester (5).

R	Kp [°C/Torr]	IR [cm ⁻¹] ν _{C=O}	Ausb. [%]
(4a) CH ₃	92–95/0.15	1715	51
(4b) C ₂ H ₅	70–75/0.001	1720	53
(4c) n-C ₃ H ₇	76–79/0.001	1720	53
(4d) n-C ₄ H ₉	83–93/0.001	1720	50

Arbeitsvorschrift

(3): In eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.5 mol Thiol in 200 ml wasserfreiem Ether werden zwischen 0 und 3 °C 0.5 mol Diketen (1) gegeben. Unter Eis/Kochsalz-Kühlung werden sodann zwischen 0 und 5 °C 49.0 g (0.5 mol) conc. H₂SO₄ zuge tropft. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur,

Tabelle 1. Charakteristische Daten einiger Komplexe (2), R = n-C₆F₁₃.

M	IR (Nujol) [cm ⁻¹] ν(CF) + ν _{as} (SO ₂)	ν _s (SO ₂)	Magn. Moment [BM] gef. ber. [a]	Farbe	Zers. [°C]	Ausb. [%]
(2a) Fe	1241 s, 1203 s, 1174 w, 1148 s, 1130 w	1018 m	4.88 4.90	ockergelb	>42	88
(2b) Co	1240 s, 1204 s, 1172 w, 1147 s, 1127 w	1018 m-s	3.65 3.87	violett	>47	67
(2c) Ni	1241 s, 1205 s, 1168 w, 1147 s	1018 m-s, 1005 sh	— 2.83	grün	>45	43

[a] „spin only“-Werte.

trennt die beiden Phasen, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert.

(5): Man verfährt wie oben angegeben ohne aufzuarbeiten. Nach Zusatz von 2 mol des Alkohols wird der Ether abdestilliert. Man erhitzt 1.5 h auf 70 °C, gießt auf 1 l zerstoßenes Eis, schüttelt mit Essigester aus, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 378]

- [1] F. Lynen, O. Wieland, Meth. Enzymol. 1, 567 (1955); F. Duus, P. Jakobsen, S.-O. Lawesson, Tetrahedron 24, 5323 (1968); S. Motaki, Te Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 1322 (1969); F. J. Pohl, W. Schmidt, DRP 717 652 (1971); B. V. Kurgane, A. K. Grinwalde, Ya. P. Stradyn, M. D. Brakmane, S. A. Giller, Zh. Org. Khim. 10, 2321 (1974); H. White, W. P. Jencks, J. Biol. Chem. 251, 1688 (1976).
- [2] C. W. Theobald, US-Pat. 2675 392 (1954); Chem. Abstr. 49, 4722 a (1955); G. A. Hüll, F. A. Daniker, T. F. Conway, J. Org. Chem. 37, 1837 (1972).
- [3] A. Schöberl, A. Wagner in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 128.
- [4] G. Baumeier, G. Dittus, E. Müller in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1966, Bd. 6/4, S. 376.
- [5] N. F. Yaggi, K. T. Douglas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 609.

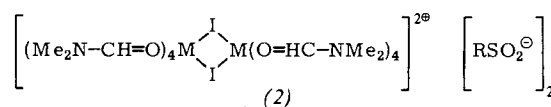
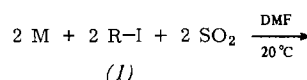
Direktsynthese von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-perfluoralkansulfonaten: Eine SO₂-assistierte Addition von Alkylhalogeniden an Übergangsmetalle

Von Konrad von Werner und Hermann Blank^{1*}

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Normalerweise reagieren typische Übergangsmetalle nur dann mit Alkylhalogeniden, wenn sie mit physikalischen (Metallatom-Technik^[1]) oder chemischen Methoden (Reduktion von Metallsalzen^[2]) in einen besonders energiereichen Zustand gebracht werden.

Wir fanden nun, daß sich handelsübliche Eisen-, Cobalt- und Nickel-Pulver mit 1-Iod-perfluoralkanen (1) in Gegenwart von Schwefeldioxid und stark polaren, aprotischen Lösungsmitteln [Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfid, Hexamethylphosphorsäuretriamid] bereits unter milden Bedingungen umsetzen. Bei Verwendung von DMF entstehen Produkte, welche sich aufgrund von Elementaranalysen, IR-Daten und magnetischen Momenten als kationische Di-μ-iodo-dimetall(II)-Komplexe (2) erwiesen (siehe Tabelle 1).



M = Fe, Co, Ni; R = CF₃(CF₂)_n, n = 1–9

Die Komplexe (2) lassen sich als paramagnetische, sehr oxidations- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isolieren. Die IR-Spektren weisen darauf hin, daß die DMF-Liganden über Sauerstoff koordiniert sind (ν_{C=O}) = 1645 cm⁻¹) und die sehr schwach nucleophilen RSO₂-Gruppen

* Dr. K. von Werner, H. Blank
Werk Gendorf, Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80