

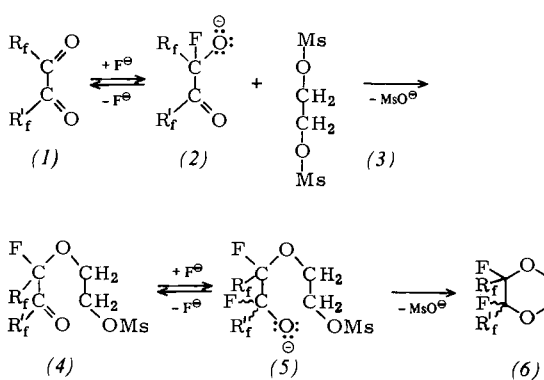
# 1,4-Dioxane mit vier Fluor- und/oder Trifluormethylsubstituenten an C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> aus vicinalen Perfluordicarbonylverbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Werner Schwertfeger und Günter Siegmund<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. Dagegen entsteht 2,2,3,3-Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-dioxan quantitativ aus Perfluorpinakol und 1,4-Dioxan<sup>[2]</sup>.

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<sub>f</sub> = R'<sub>f</sub> = F; (b), R<sub>f</sub> = F, R'<sub>f</sub> = CF<sub>3</sub> oder R<sub>f</sub> = CF<sub>3</sub>, R'<sub>f</sub> = F; (c), R<sub>f</sub> = R'<sub>f</sub> = CF<sub>3</sub>

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

Aus Hexafluorbiacetyl (1c)<sup>[3]</sup> 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)<sup>[4]</sup>, 0.5 mol (3), 1.1 mol KF, 0.05 mol CsF, 500 ml Diethylen glykoldimethylether; 8 h bei 85 °C, 14% Ausbeute, K<sub>p</sub> = 119–121 °C/750 Torr. <sup>1</sup>H-NMR<sup>[5]</sup>: δ = 4.20 (s); <sup>19</sup>F-NMR<sup>[5]</sup>: δ = -93.73 (s).

(6b): 0.25 mol (1b)<sup>[6]</sup> (als Dimer), 0.25 mol (3), 0.75 mol KF, 200 ml Tetraethylen glykoldimethylether; 24 h bei 110 °C, 4.4% Ausbeute, K<sub>p</sub> = 74.5–76.5 °C/100 Torr. <sup>1</sup>H-NMR<sup>[5]</sup>: δ = 3.25–4.80 (m); <sup>19</sup>F-NMR<sup>[5]</sup>: δ = -81.27 (m, 3 F, CF<sub>3</sub>), -85.46 (dm, J<sub>gem</sub> = 156 Hz, 1 F, CF<sub>2</sub>), -87.37 (dm, J<sub>gem</sub> = 156 Hz, 1 F, CF<sub>2</sub>), -139.26 (m, 1 F, CF).

(6c): 0.3 mol (1c)<sup>[3]</sup>, 0.3 mol (3), 0.625 mol CsF, 200 ml Tetraethylen glykoldimethylether; 14 h bei 100–105 °C, 46% Ausbeute, K<sub>p</sub> = 75–90 °C/100 Torr. <sup>1</sup>H-NMR<sup>[5]</sup>: δ = 3.65–4.75 (m); <sup>19</sup>F-NMR<sup>[5]</sup>: „α-Form“: δ = -79.76 (m, CF<sub>3</sub>), -125.35 (m, CF); „β-Form“: δ = -79.98 (m, CF<sub>3</sub>), -133.37 (m, CF); Intensitätsverhältnis der Signale bei -125.35 und -133.37 ≈ 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] <sup>1</sup>H-NMR: Varian T 60, Solvens CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard; <sup>19</sup>F-NMR: Varian XL 100; Solvens CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub> als interner Standard.

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

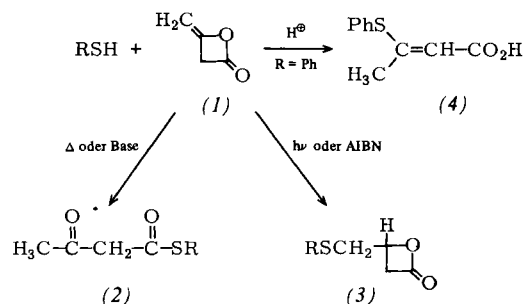
## Zur Addition von Alkanthiolen an Diketen

Von Ulrich Hertenstein<sup>[\*]</sup>

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)<sup>[1]</sup>; bei Belichtung oder in Ge-



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

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

Wie wir fanden, addieren sich Alkanthiole H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-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