

## Darstellung von Trifluoroacetaldehyd-alkylhalbacetalen und deren Umwandlung in (2,2,2-Trifluor-1-halogenäthyl)alkyläther

Günter Siegemund

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,  
D-6230 Frankfurt (Main) 80, Postfach 800320

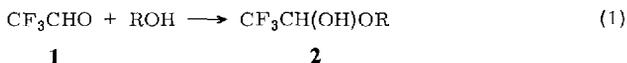
Eingegangen am 18. April 1973

Durch Umsetzung des Adduktes Trifluoroacetaldehyd-Fluorwasserstoff (**3**), dem Produkt der katalytischen Gasphasenfluorierung von Chloral, mit Tetraalkoxysilanen oder mit Alkoholen und Siliciumtetrachlorid sind Trifluoroacetaldehyd-alkylhalbacetale **2** gut zugänglich geworden, ohne daß der freie Trifluoroacetaldehyd (**1**) als Zwischenstufe isoliert zu werden braucht. Chloride des 5-wertigen Phosphors wandeln **2** in (1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)alkyläther (**5**) um. *N*-(2-Chlor-1,1,2-trifluoräthyl)diäthylamin (**6**) reagiert mit **2** unter Bildung von (1,2,2,2-Tetrafluoräthyl)alkyläthern (**7**).

### Preparation of Trifluoroacetaldehyde Alkyl Hemiacetals and Their Conversion to (2,2,2-Trifluoro-1-halogenoethyl) Alkyl Ethers

Trifluoroacetaldehyde alkyl hemiacetals **2** are now easily available by reaction of the adduct trifluoroacetaldehyde-hydrogen fluoride (**3**), prepared by catalytic gas phase fluorination of chloral, with tetraalkoxysilanes or with alcohols and tetrachlorosilane without intermediate isolation of free trifluoroacetaldehyde **1**. The acetals **2** are converted to (1-chloro-2,2,2-trifluoroethyl) alkyl ethers (**5**) by treatment with chlorides of pentavalent phosphorus. *N*-(2-Chloro-1,1,2-trifluoroethyl)diethylamine (**6**) reacts with **2** to yield (1,2,2,2-tetrafluoroethyl) alkyl ethers (**7**).

Trifluoroacetaldehyd-alkylhalbacetale **2** entstehen durch Anlagerung von aliphatischen Alkoholen an Trifluoroacetaldehyd (**1**) (Fluoral) als isolierbare Verbindungen<sup>1)</sup>.



Sie können einerseits als haltbare Lagerform für das gasförmige Fluoral angesehen werden, dessen Handhabung durch Polymerisationsneigung<sup>2)</sup> und Haloform-Zersetzung<sup>3)</sup> erschwert ist, andererseits lassen sich aus ihnen durch Substitutionsreaktionen neue Halogenäther synthetisieren.

### Darstellung von Fluoral-halbacetalen (2)

Da bei den Darstellungsmethoden für Fluoral (**1**) im allgemeinen Nebenprodukte mit beweglichen Protonen gebildet werden, kann  $\text{CF}_3\text{CHO}$  nicht als Primärprodukt isoliert, sondern muß aus den mehr oder weniger beständigen Additionsverbindungen

<sup>1)</sup> *Minnesota Mining & Manufg. Co.* (Erf. *D. R. Husted* und *A. H. Ahlbrecht*) US-Pat. 2681370 (15. Juni 1954) [C. A. **49**, 6991f (1955)].

<sup>2)</sup> *Minnesota Mining & Manufg. Co.* (Erf. *D. R. Husted* und *A. H. Ahlbrecht*) Brit. Pat. 719877 (8. Dez. 1954) [C. A. **49**, 10667 c (1955)].

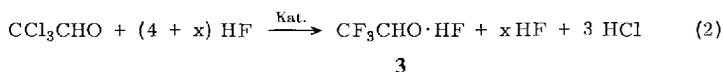
<sup>3)</sup> *H. Shechter* und *F. Conrad*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3371 (1950).

mit diesen Komponenten durch zusätzliche Maßnahmen freigesetzt werden. Es ist deshalb wünschenswert, einen Syntheseweg für **2** zu finden, der von Additionsverbindungen des  $\text{CF}_3\text{CHO}$  ausgeht und die Verwendung von freiem **1** vermeidet.

Fluoralhydrate, die sowohl bei der Reduktion von Trifluoressigsäure<sup>4,5)</sup> als auch bei der Oxidation von Trifluoräthanol<sup>6)</sup> die isolierbare Form von **1** sind, kommen für eine direkte Umwandlung in **2** nicht in Betracht, da sie deren Hydrolyseprodukte sind<sup>1)</sup>.

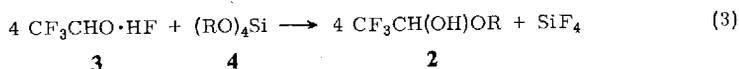
Brauchbarer dagegen ist das Addukt  $\text{CF}_3\text{CHO} \cdot \text{HCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , das Ergebnis der Rosenmund-Reduktion von Trifluoracetylchlorid<sup>1)</sup>, dessen Umsetzung mit primären aliphatischen Alkoholen schon zum Ziel führt, besonders wegen der leichten Abtrennbarkeit des Chlorwasserstoffs. Allerdings scheidet dieses Verfahren auf Grund des kostspieligen Ausgangsproduktes  $\text{CF}_3\text{COCl}$  für eine breitere Anwendung aus.

Die katalytische Gasphasenfluorierung von Chloral mit wasserfreiem Fluorwasserstoff<sup>7,8)</sup>, die im Gegensatz zu den schon genannten Darstellungsmethoden für **1** nicht von organischen Fluorverbindungen, sondern von dem gut zugänglichen Chloral ausgeht, gestattet, auch größere Mengen Fluoral kontinuierlich herzustellen.



Im Reaktionsprodukt wird **1** von Chlorwasserstoff und überschüssigem Fluorwasserstoff begleitet, der für die quantitative Umwandlung von  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  in den perfluorierten Acetaldehyd erforderlich ist, und kann durch fraktionierte Destillation in gegen Fluorwasserstoff beständigen Apparaturen als Addukt  $\text{CF}_3\text{CHO} \cdot \text{HF}$  (**3**) gewonnen werden<sup>9)</sup>. Durch Einwirkung von aliphatischen Alkoholen wird **3** zwar aufgespalten, aber aus dem gebildeten **2** läßt sich der Fluorwasserstoff weder destillativ noch mit Hilfe von Inertgas vollständig abtrennen.

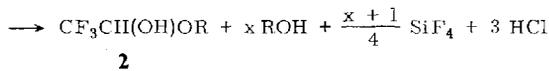
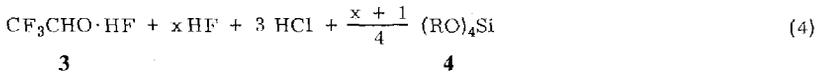
Dennoch kann dieser Prozeß<sup>7,8)</sup> der Chloral-Fluorierung zu einem Verfahren zur Herstellung von **2** erweitert werden, das praktisch keinen Halogenwasserstoff mehr enthält. Durch Reaktion von **3** mit Tetraalkoxysilan (**4**) wird das Addukt aufgespalten, wobei der Fluorwasserstoff zu Siliciumtetrafluorid reagiert und **1** sich mit dem Alkohol zu **2** verbindet.



Siliciumtetrafluorid läßt sich ebenso wie Chlorwasserstoff mit Hilfe von Inertgas aus **2** heraustreiben.

- 4) *K. Ziegler*, Brit. Pat. 803 178 (22. Okt. 1958) [C. A. **53**, 6985 g (1959)].
- 5) *D. R. Husted und A. H. Ahlbrecht*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5422 (1952).
- 6) *Pennsalt Chem. Co.* (Erf. *M. Braid und F. Lawlor*), US-Pat. 3 088 896 (7. Mai 1963) [C. A. **59**, 11 253 d (1963)].
- 7) *Dow Chem. Co.* (Erf. *D. E. Hamilton*), US-Pat. 3 017 436 (28. Nov. 1956) [C. A. **56**, 14 085 d (1962)].
- 8) *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. *O. Scherer und J. Korinth*), Franz. Pat. 1 343 392 (15. Nov. 1963) [C. A. **60**, 9147 g (1964)].
- 9) *DuPont* (Erf. *F. W. Swamer*), Franz. Pat. 1 372 549 (18. Sept. 1964) [C. A. **62**, 6397 (1965)].

Da einerseits auch überschüssiger Fluorwasserstoff mit **4** in das leichtflüchtige Siliciumtetrafluorid übergeführt werden kann, andererseits Chlorwasserstoff die Bildung von **2** nicht beeinträchtigt, kann die destillative Abtrennung von **3** aus dem Fluorierungsgemisch nach Gl. (2) unterbleiben. Zu dem kondensierten Produkt der Gasphasenfluorierung wird eine dem vorhandenen Fluorwasserstoff äquivalente Menge **4** gegeben, wobei eine exotherme Reaktion mit heftiger Entwicklung von Chlorwasserstoff und Siliciumtetrafluorid einsetzt. Nach Durchleiten von Stickstoff und Destillation wird praktisch säurefreies **2** erhalten.

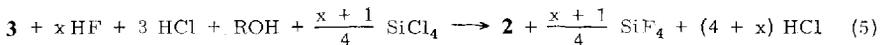


<b>2. 4</b>	R
a	CH <sub>3</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
c	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Die leichte Abtrennbarkeit von Siliciumtetrafluorid bestätigt einmal die Erfahrung<sup>10)</sup>, daß es nicht mit dem in Gl. (4) vorhandenen freien Alkohol reagiert und lediglich thermisch instabile Assoziate mit Alkoholen eingeht<sup>11)</sup>, und zum anderen den Befund, daß von den Fluorsilanen (RO)<sub>3</sub>SiF, (RO)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub> und SiF<sub>4</sub> im Gleichgewicht nur das Trialkoxyfluorsilan und das Tetrafluorsilan zu erwarten sind<sup>12)</sup>.

Unter Verwendung der aus Siliciumtetrachlorid und den Alkoholen Methanol, Äthanol und Isopropylalkohol leicht herstellbaren, flüssigen Tetraalkoxysilane **4a**—**c**<sup>10)</sup> gelingt die Isolierung von **1** aus Gemischen mit Fluor- und Chlorwasserstoff in Form des Methylhalbacetals **2a**<sup>1)</sup>, des Äthylhalbacetals **2b**<sup>1)</sup> und des Isopropylhalbacetals **2c**.

Dieses Verfahren zur Darstellung von **2** kann vorteilhaft modifiziert werden, indem anstelle von **4** der entsprechende Alkohol und Siliciumtetrachlorid eingesetzt werden.



Die in dieser Variante größere Chlorwasserstoffmenge beeinträchtigt das Ergebnis des Verfahrens dann nicht, wenn zunächst **1** mit der äquivalenten Menge Alkohol in das entsprechende **2** übergeführt und erst anschließend die Reaktion von Fluorwasserstoff mit Siliciumtetrachlorid zu Chlorwasserstoff und Siliciumtetrafluorid vorgenommen wird. Andernfalls können Verluste durch Polymerisation von CF<sub>3</sub>CHO in Gegenwart von Chlorwasserstoff sowie durch Mitreißen des gasförmigen **1** durch die gebildeten leichtflüchtigen Stoffe auftreten.

<sup>10)</sup> W. Simmler in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/2, S. 95—97, Thieme Verlag 1963.

<sup>11)</sup> J. P. Guertin und M. Onyszchuk, Can. J. Chem. **41**, 1477 (1963).

<sup>12)</sup> H. G. Heal, Nature (London) **158**, 4019 (1946); H. J. Emeléus und H. G. Heal, J. Chem. Soc. **1949**, 1696.

Die Gleichwertigkeit beider Verfahrensweisen macht diese Methode für die Darstellung von Fluoral-halbacetalen **2** auch von solchen Alkoholen brauchbar, von denen Tetraalkoxysilane **4** schwierig herzustellen und zu reinigen sind.

Tab. 1 enthält einige gemäß Gl. (5) synthetisierte Fluoral-halbacetale.

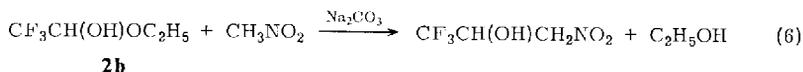
Tab. 1. Fluoral-halbacetale **2**

Fluoral-	Formel	Nr.	% Ausb.
-methylhalbacetal	$\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_3$	<b>2a</b>	92
-äthylhalbacetal	$\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$	<b>2b</b>	76
-isopropylhalbacetal	$\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	<b>2c</b>	83
-pentylhalbacetal	$\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_5\text{H}_{11}$	<b>2d</b>	69.5

### Eigenschaften der dargestellten Fluoral-halbacetale

Die destillierten Fluoral-halbacetale **2a--d** enthalten noch etwa 1 Mol-% Fluorwasserstoff und 0,2 Mol-% Chlorwasserstoff. Bei der Siedetemperatur zerfallen sie teilweise, so daß sie stets durch überschüssigen Alkohol verunreinigt sind. Beispielsweise hat sich die Zusammensetzung eines Fluoral-äthylhalbacetals (**2b**), das bei Raumtemperatur zu 90% aus  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$  und zu 10% aus gelöstem  $\text{CF}_3\text{CHO}$  bestanden hat, im destillierten Produkt in 91%  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$  und 9%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  geändert. Das fehlende **1** konnte in einer Kühlfalle aufgefangen werden.

Fluoral-halbacetale können als Quelle für freies Fluoral dienen, wenn sie mit Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure erhitzt werden. Bei einigen Reaktionen sind sie anstelle von Fluoral oder Fluoralhydrat verwendbar. Zum Beispiel werden die gleichen Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Qualität erreicht, wenn **2b** statt Fluoralhydrat<sup>13)</sup> mit Nitromethan zu 1,1,1-Trifluor-3-nitro-2-propanol reagiert.



### (1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)alkyläther (5)

Der Austausch der Hydroxy-Gruppe von in situ erzeugten oder isolierbaren Halbacetalen gegen ein Chloratom ist eine bedeutsame Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Chloralkyläthern. Von den Halbacetalen der perhalogenierten Acetaldehyde sind Additionsverbindungen von Alkoholen an Chloral durch Umsetzung mit Thionylchlorid<sup>14)</sup>, Phosphorpentachlorid<sup>15)</sup> oder Titan-tetrachlorid<sup>16)</sup> in (1,2,2,2-Tetrachlor-äthyl)alkyläther, das Methylhalbacetal des Chlordifluoracetaldehyds in den (1,2-Dichlor-2,2-difluoräthyl)methyläther<sup>17)</sup> umgewandelt worden.

<sup>13)</sup> H. Shechter, D. E. Ley und E. B. Roberson jr., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4984 (1956).

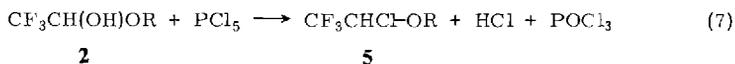
<sup>14)</sup> S. M. McElvain und M. J. Curry, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3784 (1948).

<sup>15)</sup> F. Neher und W. Foster, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 410 (1909).

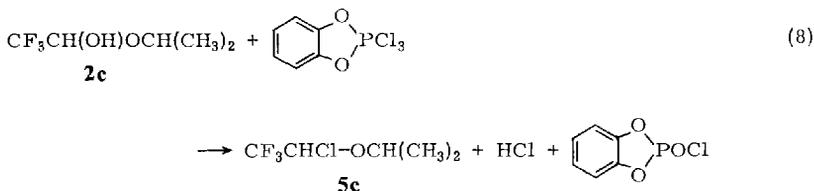
<sup>16)</sup> P. Mastagli und Chr. Hirigoyen, C. R. Acad. Sci. **258**, 2849 (1964).

<sup>17)</sup> Allied Chem. Co. (Erf. C. Woolf), US-Pat. 2870219 (20. Jan. 1959) [C. A. **53**, 9058 (1959)].

In Analogie dazu setzen sich die Halbacetale **2** bei 5°C mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid als Lösungsvermittler zu den bisher unbekanntenen (1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)alkyläthern **5** um (Tab. 2).



Die Auftrennung des Reaktionsproduktes ist durch fraktionierte Destillation möglich. Im speziellen Fall des (1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)isopropyläthers (**5c**), dessen Siedepunkt sich nur wenig von dem des Phosphoroxychlorids unterscheidet, ist es günstiger, anstelle von Phosphorpentachlorid 2,2,2-Trichlor-1,3,2-benzodioxaphosphol<sup>18)</sup> zu verwenden.



Tab. 2. (1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)alkyläther **5**

<b>5</b>		Sdp./Torr	% Ausb.
<b>a</b>	CF <sub>3</sub> CHCl—OCH <sub>3</sub>	68°C/759	84
<b>b</b>	CF <sub>3</sub> CHCl—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85.5°C/753	71
<b>c</b>	CF <sub>3</sub> CHCl—OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99—100°C/755	29
<b>e</b>	CF <sub>3</sub> CHCl—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	82.5°C/99	55
<b>f</b>	CF <sub>3</sub> CHCl—O—[CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> —CH <sub>3</sub>	58°C/1.5	78
<b>g</b>	CF <sub>3</sub> CHCl—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68.5°C/1.2	70.5
<b>h</b>	CF <sub>3</sub> CHCl—OCH—CH <sub>3</sub>	46°C/1.3	55
	CF <sub>3</sub> CHCl—OCH <sub>2</sub>		

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das Signal des Wasserstoffatoms der CF<sub>3</sub>CHCl-Gruppe, des gemeinsamen Strukturmerkmals dieser Substanzklasse, infolge Kopplung mit den drei benachbarten Fluoratomen zu einem Quartett mit einer Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 4 Hz aufgespalten.

Die Verbindungen **5a—h** stellen je nach Molekülmasse leicht bewegliche bis viskose, farblose Flüssigkeiten dar, die sich mit polaren wie unpolaren organischen Lösungsmitteln mischen. Die Reaktionsfähigkeit ihres α-Chloratoms ist durch den Einfluß der elektronenanziehenden Trifluormethylgruppe stark vermindert. Sie reagieren zwar noch heftig mit Natriumalkoholaten in alkoholischer Lösung wie die entsprechenden (1,2,2,2-Tetrachloräthyl)alkyläther<sup>19)</sup>, bei mehrtägigem Erhitzen mit Diäthylamin in Gegenwart von Triäthylamin wird jedoch nur wenig Triäthylamin-hydrochlorid abgeschieden.

<sup>18)</sup> H. Gross und J. Gloede, Chem. Ber. **96**, 1387 (1963).

<sup>19)</sup> C. T. Mason und C. C. Allain, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1682 (1956).



Tab. 3. (1,2,2,2-Tetrafluoräthyl)alkyläther 7

7		Sdp./Torr	$n_D^{20}$	% Ausb.
a	CF <sub>3</sub> CHF—OCH <sub>3</sub>	38—39°C/768		68.5
b	CF <sub>3</sub> CHF—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58°C/766		69.5
c	CF <sub>3</sub> CHF—OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72—73°C/761	1.3104	45.0
e	CF <sub>3</sub> CHF—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	110—111°C/757	1.3466	76.0
i	CF <sub>3</sub> CHF—OCH <sub>2</sub>	69.5°C/29	1.3089	51.0
	CF <sub>3</sub> CHF—OCH <sub>2</sub>			

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 7 weisen als Charakteristikum ein Dublett von Quartetts für das Wasserstoffatom der CF<sub>3</sub>CHF-Gruppe auf mit <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 3 und <sup>2</sup>J<sub>H,F</sub> = 61 Hz.

Herrn Dr. Chr. Schumann, Farbwerke Hoechst AG, Analytisches Laboratorium, sei für die Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren gedankt.

## Experimenteller Teil

Bei Reaktionen mit Fluorwasserstoff wurden Apparaturen aus Hostalen, Nickel oder Kupfer verwendet.

NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Gerät T 60 (in Substanz oder in CDCl<sub>3</sub>-Lösung; TMS als innerer Standard) aufgenommen.

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Fluorierungsgemischen des Chlorals mit Tetraalkoxysilanen 4:* In einem Hostalen-Gefäß mit Thermometerhülse und 2 Tuben für einen eisgekühlten Kupferkühler und einen Tropftrichter wird die gewogene Menge eines Produktes der katalytischen Gasphasenfluorierung von Chloral<sup>8)</sup> vorgelegt, dessen Gehalt an HF und HCl durch Titration bestimmt worden ist. Zu der gerührten Mischung wird langsam eine dem vorhandenen HF äquivalente Menge Tetraalkoxysilan 4 getropft, wobei die sofort einsetzende heftige Reaktion durch Außenkühlung (−10°C) gedrosselt werden muß. Dabei entweichen HCl und SiF<sub>4</sub>. Kurz vor Ende des Zutropfens von 4 hören Wärme- und Gasentwicklung auf. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß werden die Fluoral-halbacetale 2 durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Tab. 4. Fluoral-halbacetale 2

2	Fluoral-	Sdp. (°C)	% Ausb.
a	-methylhalbacetal	93—96 (Lit. <sup>1)</sup> 96—96.5)	77.5
b	-äthylhalbacetal	103—104.5 (Lit. <sup>1)</sup> 104—105)	76
c	-isopropylhalbacetal	103—104.5	64.5

*Fluoral-halbacetale 2 durch Reaktion von Fluorierungsgemischen des Chlorals mit Alkoholen und Siliciumtetrachlorid.*

Ein Kondensat der Kontaktfluorierung von Chloral<sup>8)</sup>, dessen Gehalt an HF und HCl durch Titration bestimmt und an Fluoral rechnerisch ermittelt worden ist, wird zunächst mit der dem CF<sub>3</sub>CHO äquivalenten Menge Alkohol versetzt, wobei nur eine leichte Wärmetönung und keine Gasentwicklung auftreten. Anschließend wird ein Viertel der dem HF entsprechen-

den Molmenge  $\text{SiCl}_4$  zugetropft, die Temperatur der Reaktionslösung durch Außenkühlung bei  $+10^\circ\text{C}$  gehalten. Es entwickeln sich  $\text{HCl}$  und  $\text{SiF}_4$ . Vor der Destillation von **2** werden restliche gasförmige Stoffe durch Erwärmen auf  $50^\circ\text{C}$  und Durchleiten von Stickstoff entfernt.

Tab. 5. Fluoral-halbacetale **2**

(Berechnete Analysenwerte sind bezogen auf die angegebenen Zusammensetzungen; Ausbeuten s. Tab. 1)

<b>2</b>	$\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OR}$ R (Sdp.)	Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren	Analyse		
			C	H	F
<b>a</b>	$\text{CH}_3$ (96–97°C)	88 Mol-% <b>2a</b>	Ber. 28.1	4.1	42.5
		+ 12 Mol-% $\text{CH}_3\text{OH}$	Gef. 27.6	4.0	42.5
<b>b</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$ (103–105°C)	82 Mol-% <b>2b</b>	Ber. 34.6	5.4	36.9
		+ 18 Mol-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Gef. 34.3	5.4	35.6
<b>c</b>	<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$ (102–104.5°C)	83 Mol-% <b>2c</b>	Ber. 39.6	6.2	33.5
		+ 17 Mol-% <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Gef. 39.6	6.2	33.0
<b>d</b>	<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$ (60–61°C/10 Torr)	72.5 Mol-% <b>2d</b>	Ber. 48.6	8.0	25.9
		+ 27.5 Mol-% <i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	Gef. 48.4	8.1	25.7

*Darstellung von 2b aus Fluoral und Äthanol:* 95 g (0.93 mol) Fluoral werden bei Temperaturen zwischen  $-10$  und  $0^\circ\text{C}$  in 37 g (0.8 mol) absol. Äthanol eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wird dem auf Raumtemp. erwärmten Produkt eine Probe entnommen. Bei der anschließenden Destillation werden 87.5 g (76%) Fluoral-äthylhalbacetal (**2b**) mit Sdp.  $102$ – $103^\circ\text{C}$  erhalten. In einer hinter die Destillationsapparatur geschalteten Kühlfalle ( $-78^\circ\text{C}$ ) haben sich 20.5 g Fluoral kondensiert.

Tab. 6. Zusammensetzung von **2b**

<b>2b</b>	Zusammensetzung aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum	Analyse		
		C	H	F
bei Raumtemp.	90 Mol-% $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$	Ber. 32.7	4.6	40.9
	10 Mol-% $\text{CF}_3\text{CHO}$	Gef. 32.7	4.6	40.0
Destillat	91 Mol-% $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$	Ber. 33.9	5.1	38.3
	9 Mol-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Gef. 34.0	5.2	38.2

*1,1,1-Trifluor-3-nitro-2-propanol:* 92 g (1.5 mol) frisch dest. Nitromethan, 72 g (0.5 mol) **2b** und 2.5 g Natriumcarbonat werden 10 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht wird das stark gelbgefärbte Reaktionsgemisch i. Vak. destilliert. Es werden 64 g (81%)  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NO}_2$  mit Sdp.  $64$ – $65^\circ\text{C}/4.2$  Torr und  $n_D^{20} = 1.3790$  isoliert. (Lit.<sup>13</sup>) Sdp.  $62$ – $66^\circ\text{C}/5.5$  Torr,  $n_D^{20} = 1.3792$ , Ausb. 84%.)

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von 2 mit Phosphorpentachlorid:* In einem Vierhalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer, Thermometer und Anschütz-Aufsatz mit Gasableitung über einen Tieftemperaturkühler und mit einer Öffnung für Feststoff-Zusatz werden 100 ml Phosphoroxychlorid vorgelegt. Bei  $0$ – $10^\circ\text{C}$  wird Phosphorpentachlorid zugegeben, während gleichzeitig **2** zutropft. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird in Wasser absorbiert und später bestimmt. Nach Aufhören der  $\text{HCl}$ -Entwicklung wird **5** aus der Lösung durch fraktionierte Destillation abgetrennt.

*5c durch Reaktion von 2c mit 2,2,2-Trichlor-1,3,2-benzodioxaphosphol:* In eine Lösung von 250 g (1.1 mol) 2,2,2-Trichlor-1,3,2-benzodioxaphosphol in 300 ml Dibutyläther werden bei  $5^\circ\text{C}$  158 g (1 mol) **2c** getropft. Anschließend wird langsam auf  $62^\circ\text{C}$  erhitzt; dabei entweicht  $\text{HCl}$ . Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. werden 117.5 g (67%) **5c** mit Sdp.  $106^\circ\text{C}/765$  Torr destillativ abgetrennt.

Tab. 7. (1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)alkyläther **5**  
(Siedepunkte und Ausbeuten s. Tab. 2)

	Systemat. Name	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
			C	H	F	Cl
<b>5a</b>	(1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)- methyläther	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ClF <sub>3</sub> O (148.5)	Ber. 24.2	2.7	38.4	23.9
			Gef. 24.0	2.6	38.3	22.7
<b>b</b>	Äthyl(1-chlor-2,2,2-trifluor- äthyl)äther	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ClF <sub>3</sub> O (162.5)	Ber. 29.6	3.7	35.1	21.8
			Gef. 29.6	3.9	35.4	21.5
<b>c</b>	(1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)- isopropyläther	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClF <sub>3</sub> O (176.5)	Ber. 34.0	4.5	32.3	20.1
			Gef. 33.6	4.6	32.0	20.1
<b>e</b>	(2-Chloräthyl)(1-Chlor-2,2,2- trifluoräthyl)äther	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> O (197)	Ber. 24.4	2.5	28.9	36.0
			Gef. 24.5	2.5	29.2	34.9
<b>f</b>	(1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)- octyläther	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> ClF <sub>3</sub> O (246.5)	Ber. 48.7	7.3	23.1	14.4
			Gef. 48.4	7.3	23.0	14.7
<b>g</b>	(1-Chlor-2,2,2-trifluoräthyl)- phenäthyläther	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>3</sub> O (238.5)	Ber. 50.3	4.2	23.9	14.9
			Gef. 50.2	4.2	23.7	14.6
<b>h</b>	1,2-Bis(1-chlor-2,2,2-trifluor- äthoxy)propan	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (309)	Ber. 27.2	2.6	36.9	23.0
			Gef. 27.3	2.7	36.9	22.6

Allgemeine Herstellungsvorschrift für (1,2,2,2-Tetrafluoräthyl)alkyläther (**7**): **2** wird bei 0°C in das gerührte Gemisch von **6** (1.1–1.2facher molarer Überschuß gegenüber **2**) und absol. Diäthyl- oder Dibutyläther getropft. Die Reaktion läuft mit geringer Wärmetönung ab. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Stehenlassen über Nacht wird die Lösung zur Entfernung von HF mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat vorgetrocknet. Bei der anschließenden Destillation geht **7** zusammen mit etwas Wasser über, das durch Abscheiden und Trocknen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vollends beseitigt wird. **7** wird durch Redestillation gereinigt.

Tab. 8. (1,2,2,2-Tetrafluoräthyl)alkyläther **7**  
(Siedepunkte,  $n_D^{20}$  und Ausbeuten s. Tab. 3)

	Systemat. Name	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
			C	H	F	Cl
<b>7a</b>	Methyl(1,2,2,2-tetrafluor- äthyl)äther	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> F <sub>4</sub> O (132)	Ber. 27.3	3.0	57.6	—
			Gef. 27.5	3.0	57.5	—
<b>b</b>	Äthyl(1,2,2,2-tetrafluoräthyl)- äther	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O (146)	Ber. 32.8	4.1	52.1	—
			Gef. 32.6	4.1	52.2	—
<b>c</b>	Isopropyl(1,2,2,2-tetrafluor- äthyl)äther	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> F <sub>4</sub> O (160)	Ber. 37.5	5.0	47.5	—
			Gef. 37.4	5.0	46.3	—
<b>e</b>	(2-Chloräthyl)(1,2,2,2-tetra- fluoräthyl)äther	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ClF <sub>4</sub> O (180.5)	Ber. 26.6	2.8	42.0	19.6
			Gef. 26.3	2.8	41.1	19.8
<b>i</b>	1,2-Bis(1,2,2,2-tetrafluoräthoxy)- äthan	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> F <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (262)	Ber. 27.4	2.3	58.0	—
			Gef. 27.4	2.3	57.1	—

Die als Ausgangsprodukte für die Halogenäther **5e–h** bzw. **7e, i** dienenden Halbacetale **2e–i** sind ebenso wie **2b** durch Einleiten von Fluoral in den entsprechenden Alkohol dargestellt worden.