

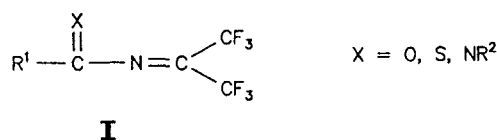
Synthese von 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxabuta-1,3-dienen**Klaus Burger und Brigitte Helmreich**

München, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität

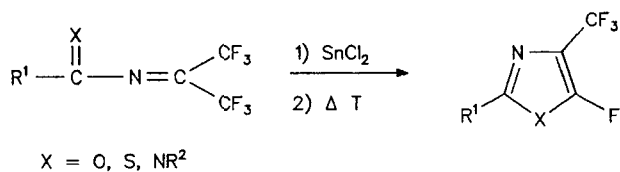
Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1991

*Herrn Prof. Dr. mult. Alois Haas zum 60. Geburtstag gewidmet***Synthesis of 4,4-Bis(trifluoromethyl)-1-oxabuta-1,3-dienes****Abstract.** Silyl enol ethers (1) and hexafluoroacetone (2) react to give O-silylated aldol adducts 3 which, after desilylation with methanol/hydrochloric acid,

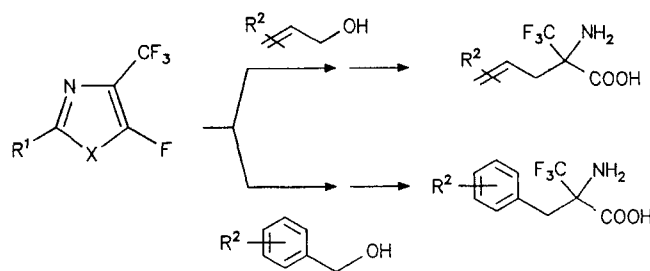
are transformed into 4,4-bis(trifluoromethyl)-1-oxabuta-1,3-dienes (5) on treatment with trifluoroacetic acid anhydride/pyridine.

4,4-Bis(trifluormethyl)-substituierte Hetero-1,3-diene des Typs **I** gehören zu den reaktivsten Dienen, die die orga-

nische Chemie bislang kennt. Sie sind darüber hinaus hochreaktive Elektrophile [1]. Aufgrund der ausgeprägten Ladungsasymmetrie im Dienskelett verlaufen viele der Cycloadditionsreaktionen mehrstufig [2–4]. Durch systematisches Studium des Cycloadditionsverhaltens wurde eine Reihe überraschender, vom Diels-Alder-Schema abweichender Dien-Reaktionen gefunden [5–10], die zum Teil auf fluorfreie Systeme übertragbar sind [11–13]. Beträchtliches synthetisches Potential besitzen vor allem die durch Umsetzung mit zweiwertigen Zinnverbindungen bequem zugänglichen 5-Fluor-4-trifluormethyl-1,3-azole [14].



Die leichte nucleophile Substituierbarkeit des an C-5 gebundenen Fluoratoms ermöglicht die problemlose Einführung vieler im Hinblick auf die biologische Aktivität relevanter Seitenketten [15, 16]. Die nucleophile Substitution mit Allylalkoholen und nachfolgender Claisen-Umlagerung



[17] bzw. mit Benzylalkoholen und nachfolgender [1,3]-Benzylgruppen-Wanderung [18] vom Sauerstoff zum Kohlenstoff eröffnet neue allgemeine Zugangsmöglichkeiten zu α -trifluormethyl-substituierten α -Aminosäuren, die vielversprechende Kandidaten für die Peptidmodifikation darstellen [19]. Speziell die zuletzt aufgeführten Einsatzmöglichkeiten haben die Bedeutung von Hexafluoracetone als Synthesereagenz für die Organo-Fluorchemie beträchtlich aufgewertet.

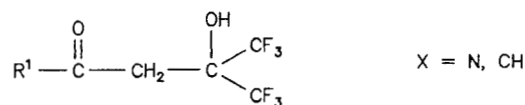
In diesem Kontext scheint uns die Entwicklung präparativ einfacher, ergiebiger Synthesen für bis(trifluormethyl)-substituierte Hetero-1,3-diene von Interesse, um prüfen zu können, ob die beim Heterodientyp **I** gefundene Reaktionsvielfalt auch bei anderen bis(trifluormethyl)-substituierten Hetero-1,3-dienen auftritt.

Im folgenden berichten wir über einen allgemeinen Zugang zu 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxabuta-1,3-dienen. Der Synthese liegt ein Reaktionskonzept zugrunde, das sich bereits für die Herstellung von 4,4-Bis(trifluormethyl)-3-aza-1-oxabuta-1,3-dienen [20], 4-Trifluormethyl-3-aza-1-oxabuta-1,3-dienen [21], 4,4-Bis(trifluormethyl)-3-aza-1-thiabuta-1,3-dienen [22] und 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabuta-1,3-dienen [23] bewährt hat.

Eine unkatalysierte Aldoladdition von Hexafluoracetone an Methylketone scheint, trotz der ausgeprägten Elektrophilie perfluorierter Ketone, nicht zu gelingen. Dagegen reagieren Enolate glatt. Allerdings verläuft die Addition in vielen Fällen nur mit unbefriedigender Regioselektivität; darüber hinaus wird mehrfach über die Bildung von Nebenprodukten berichtet. Ideale Reaktionspartner für Aldoladditionen mit fluorierten Ketonen scheinen jedoch Silylenolether zu sein. Sie zeigen einerseits die gewünschte hohe Reaktivität, andererseits addieren sie regiospezifisch [24].

Wir fanden, daß Silylenolether des Strukturtyps **1** [24] Hexafluoracetone **2** bei Raumtemperatur – ohne Katalysator – quantitativ in regiochemisch einheitlicher Reaktion addieren. Mit dem Additionsschritt ist eine O,O-Wanderung der Trimethylsilylgruppe gekoppelt. Die resultierenden Addukte **3** sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten. Die Deblockierung der Hydroxylfunktion gelingt durch Behandeln der Verbindungen **3** mit halbkonzentrierter methanolischer Salzsäure bei Raumtemperatur. Die auf diesem Wege erhaltenen Aldoladdukte **4** des Hexafluoracetons sind thermostabil und lassen sich nur schwer dehydratisieren [25].

Säurekatalysierte Wasserabspaltungen aus Verbindungen, die die Substruktur **II** besitzen, erscheinen problematisch, weil das geminale Trifluormethylgruppen-



II

pen-Paar einerseits eine Protonierung der OH-Funktion erschwert [25] und andererseits im Rahmen des Eliminierungsprozesses auftretende Carbeniumionen destabilisiert. Die Dehydratisierung von **4** gelingt jedoch durch Umsetzung mit Trifluoressigsäureanhydrid/Pyridin bei 0–20 °C in guten Ausbeuten. 4,4-Bis(trifluormethyl)-1-oxabuta-1,3-diene **5** sind im Gegensatz zu 4,4-Bis(trifluormethyl)-3-aza-1-oxabuta-1,3-dienen feuchtigkeitsunempfindlich. Die quantitative Abtrennung des bei der Eliminierung anfallenden Pyridiniumtrifluoracetats wird deshalb zweckmäßigerweise mittels Säulenchromatographie durchgeführt.

Die Struktur der auf dem oben gezeigten Wege synthetisierten bis(trifluormethyl)-substituierten Hetero-1,3-diene **5** ist durch die gängigen spektroskopischen Daten gesichert (Daten siehe Tabelle 1). In den ¹⁹F-NMR-Spektren werden für das geminale Trifluormethylgruppen-Paar zwei Quartetts im Bereich von δ = 13 und 17 ppm gefunden. Die ⁴J_{FF}-Kopplungskonstante beträgt 7 Hz. Das bei δ = 13 ppm registrierte Quartett zeigt eine zusätzliche Dublettaufspaltung von ⁴J_{HF} = 1 Hz, die auf eine Allylkopplung mit dem cis-tändigen Proton zurückzuführen ist [26].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der Hoechst AG, Frankfurt/Main, sind wir für großzügige Chemikalien-Spenden zu Dank verpflichtet.

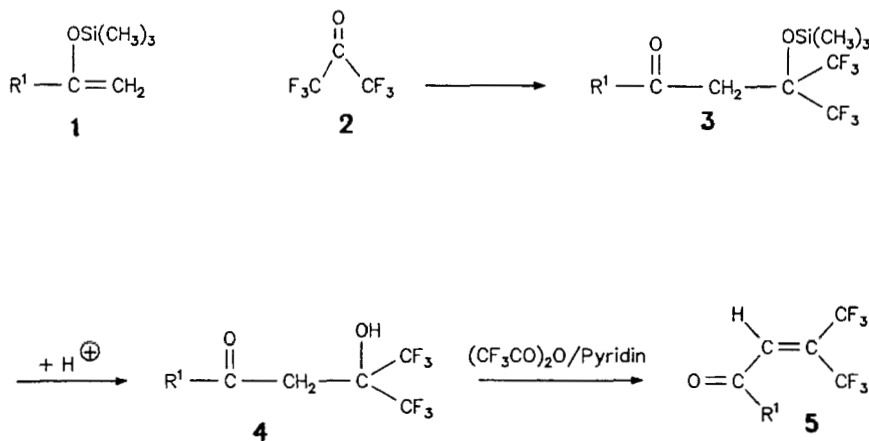


Tabelle 1 ^{13}C -NMR-, ^1H -NMR-, ^{19}F -NMR-, IR- und massenspektroskopische Daten der Verbindungen 3 – 5

Produkt	R ¹	^{13}C -NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	^1H -NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	^{19}F -NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	IR (Film): ν [cm ⁻¹]	MS: m/e
3 a	Phenyl	1,04 (Si(CH ₃) ₃), 37,52 (CH ₂), 78,62 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 122,85 (q, ¹ J = 290 Hz, CF ₃), 128,79, 128,90, 133,62, 137,82 (Aromaten-C), 193,52 (C=O).	0,11 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 3,44 (s, 2H, CH ₂), 7,46 (m, 2H, Aromaten-H), 7,57 (m, 1H, Aromaten-H), 7,92 (m, 2H, Aromaten-H).	2,37 (s, 6F, CF ₃)	1685	343 [M-CH ₃] ⁺ , 249 [M-OSi(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 105 [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 [C ₆ H ₅] ⁺ .
3 b	p-Tolyl	0,93 (Si(CH ₃) ₃), 21,44 (CH ₃), 37,05 (CH ₂), 78,43 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 122,65 (q, ¹ J = 290 Hz, CF ₃), 128,82, 129,27, 135,16, 144,38 (Aromaten-C), 192,67 (C=O).	0,12 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 2,41 (s, 3H, CH ₃), 3,40 (s, 2H, CH ₂), 7,26 (m, 2H, Aromaten-H), 7,82 (m, 2H, Aromaten-H).	2,34 (s, 6F, CF ₃)	1685	372 [M] ⁺ , 357 [M-CH ₃] ⁺ , 263 [M-OSi(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 119 [C ₇ H ₇ CO] ⁺ , 91 [C ₇ H ₇] ⁺ .
3 c	p-Chlor-phenyl	1,07 (Si(CH ₃) ₃), 37,49 (CH ₂), 78,50 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 122,70 (q, ¹ J = 290 Hz, CF ₃), 129,06, 130,25, 136,05, 140,18 (Aromaten-C), 192,10 (C=O).	0,12 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 3,41 (s, 2H, CH ₂), 7,45 (m, 2H, Aromaten-H), 7,87 (m, 2H, Aromaten-H).	2,36 (s, 6F, CF ₃)	1690	379/377 [M-CH ₃] ⁺ , 285/283 [M-OSi(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 141/139 [C ₆ H ₄ ClCO] ⁺ , 113/111 [C ₆ H ₄ Cl] ⁺ , 75 [111-Cl] ⁺ .
3 d	p-Fluor-phenyl	0,90 (Si(CH ₃) ₃), 37,38 (CH ₂), 78,43 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 115,73 (d, ² J = 22 Hz, Aromaten-C), 122,64 (q, ¹ J = 291 Hz, CF ₃), 131,48 (d, ³ J = 10 Hz), 134,11 (d, ⁴ J = 3 Hz), 166,04 (d, ¹ J = 256 Hz) (Aromaten-C), 191,60 (C=O).	0,12 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 3,42 (s, 2H, CH ₂), 7,17 (m, 2H, Aromaten-H), 7,97 (m, 2H, Aromaten-H).	2,49 (s, 6F, CF ₃) – 26,68 (m, 1F, F)	1685	361 [M-CH ₃] ⁺ , 267 [M-OSi(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 123 [C ₆ H ₄ FCO] ⁺ , 95 [C ₆ H ₄ F] ⁺ .
3 e	Fur-2-yl	0,97 (Si(CH ₃) ₃), 37,31 (CH ₂), 78,21 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 112,67, 118,14 (Furan-C), 122,52 (q, ¹ J = 290 Hz, CF ₃), 146,91, 152,97 (Furan-C), 181,17 (C=O).	0,19 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 3,32 (s, 2H, CH ₂), 6,57 (m, 1H, Furan-H), 7,23 (m, 1H, Furan-H), 7,62 (m, 1H, Furan-H).	1,90 (s, 6F, CF ₃)	1685	333 [M-CH ₃] ⁺ , 239 [M-Si(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 95 [C ₄ H ₃ OCO] ⁺ .
3 f	5-Methyl-fur-2-yl	0,87 (Si(CH ₃) ₃), 13,72 (CH ₃), 36,86 (CH ₂), 78,20 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 109,34 (Furan-C), 122,50 (q, ¹ J = 290 Hz, CF ₃), 151,66, 158,56 (Furan-C), 180,03 (C=O).	0,17 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 2,35 (s, 3H, CH ₃), 3,21 (s, 2H, CH ₂), 6,16 (d, ³ J = 4 Hz, 1H, Furan-H), 7,10 (d, ³ J = 4 Hz, 1H, Furan-H).	1,78 (s, 6F, CF ₃)	1675	362 [M] ⁺ , 347 [M-CH ₃] ⁺ , 253 [M-OSi(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 109 [C ₅ H ₅ OCO] ⁺ , 81 [C ₅ H ₅ O] ⁺ .
3 g	Thien-2-yl	0,72 (Si(CH ₃) ₃), 38,24 (CH ₂), 78,13 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 122,42 (q, ¹ J = 290 Hz, CF ₃), 128,05, 133,19, 134,79, 144,95 (Thiophen-C), 185,13 (C=O).	0,17 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 3,36 (s, 2H, CH ₂), 7,14 (m, 1H, Thiophen-H), 7,68 (m, 2H, Thiophen-H).	2,20 (s, 6F, CF ₃)	1665	349 [M-CH ₃] ⁺ , 255 [M-OSi(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 111 [C ₄ H ₃ SCO] ⁺ , 83 [C ₄ H ₃ S] ⁺ .
3 h	Cyclopropyl	1,10 (Si(CH ₃) ₃), 12,30 (Cyclopropyl-C), 22,35 (Cyclopropyl-C), 43,70 (CH ₂), 78,28 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂), 122,50 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 203,50 (C=O).	0,19 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃), 0,89 (m, 2H, Cyclopropyl-H), 1,05 (m, 2H, Cyclopropyl-H), 2,04 (m, 1H, Cyclopropyl-H), 2,97 (s, 2H, CH ₂).	2,13 (s, 6F, CF ₃)	1705	307 [M-CH ₃] ⁺ , 213 [M-OSi(CH ₃) ₃ -HF] ⁺ , 73 [C ₃ H ₅ Si] ⁺ , 69 [M-C ₃ H ₅ CO] ⁺ , 41 [C ₃ H ₅] ⁺ .

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Produkt	R ¹	¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	¹⁹ F-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	IR (Film): ν [cm ⁻¹]	MS: m/e
4a	Phenyl	32,20 (CH ₂), 76,63 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 122,73 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 128,65, 129,28, 135,34, 135,68 (Aromaten-C), 199,66 (C=O).	3,46 (s, 2H, CH ₂), 7,19 (s, 1H, OH), 7,54 (m, 2H, Aromaten-H), 7,69 (m, 1H, Aromaten-H), 7,96 (m, 2H, Aromaten-H).	-0,27 (s, 6F, CF ₃)	3280 (breit), 1665	286 [M] ⁺ , 105 [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 [C ₆ H ₅] ⁺ .
4b	p-Tolyl	21,66 (CH ₃), 31,75 (CH ₂), 76,52 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 122,65 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 128,69, 129,84, 133,09, 146,75 (Aromaten-C), 199,06 (C=O).	2,43 (s, 3H, CH ₃), 3,40 (s, 2H, CH ₂), 7,25 (s, 1H, OH), 7,31 (m, 2H, Aromaten-H), 7,84 (m, 2H, Aromaten-H).	-0,23 (s, 6F, CF ₃)	3280 (breit), 1660	300 [M] ⁺ , 282 [M-H ₂ O] ⁺ , 281 [M-F] ⁺ , 263 [281-H ₂ O] ⁺ , 231 [M-CF ₃] ⁺ , 134 [M-C ₃ F ₆ O] ⁺ , 119 [C ₇ H ₇ CO] ⁺ , 91 [C ₇ H ₇] ⁺ .
4c	p-Chlor-phenyl	32,29 (CH ₂), 76,55 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 122,63 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 129,68, 130,01, 133,95, 142,19 (Aromaten-C), 198,29 (C=O).	3,44 (s, 2H, CH ₂), 7,00 (s, 1H, OH), 7,52 (m, 2H, Aromaten-H), 7,91 (m, 2H, Aromaten-H).	-0,27 (s, 6F, CF ₃)	3330 (breit), 1665	322/320 [M] ⁺ , 304/302 [M-H ₂ O] ⁺ , 303/301 [M-F] ⁺ , 253/251 [M-CF ₃] ⁺ , 141/139 [C ₆ H ₄ ClCO] ⁺ , 113/111 [C ₆ H ₄ Cl] ⁺ , 75 [111-Cl] ⁺ .
4d	p-Fluor-phenyl	32,06 (CH ₂), 76,65 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 116,47 (d, ² J = 22 Hz, Aromaten-C), 122,75 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 131,55 (d, ³ J = 10 Hz, Aromaten-C), 132,14 (d, ⁴ J = 3 Hz, Aromaten-C), 167,21 (d, ¹ J = 259 Hz, Aromaten-C), 198,08 (C=O).	3,47 (s, 2H, CH ₂), 7,18 (s, 1H, OH), 7,20 (m, 2H, Aromaten-H), 8,03 (m, 2H, Aromaten-H).	-0,26 (s, 6F, CF ₃) -23,08 (m, 1F, F)	3290 (breit), 1665	304 [M] ⁺ , 286 [M-H ₂ O] ⁺ , 285 [M-F] ⁺ , 267 [285-H ₂ O] ⁺ , 235 [M-CF ₃] ⁺ , 138 [M-C ₃ F ₆ O] ⁺ , 123 [C ₆ H ₄ FCO] ⁺ , 95 [C ₆ H ₄ F] ⁺ , 75 [95-HF] ⁺ , 69 [CF ₃] ⁺ .
4e	Fur-2-yl	32,08 (CH ₂), 76,22 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 113,36, 120,59 (Furan-C), 122,35 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 148,82, 151,06 (Furan-C), 186,41 (C=O).	3,38 (s, 2H, CH ₂), 6,67 (m, 1H, Furan-H), 6,89 (s, 1H, OH), 7,43 (m, 1H, Furan-H), 7,73 (m, 1H, Furan-H).	-0,37 (s, 6F, CF ₃)	3290 (breit), 1650	276 [M] ⁺ , 257 [M-F] ⁺ , 207 [M-CF ₃] ⁺ , 110 [M-C ₃ F ₆ O] ⁺ , 95 [C ₄ H ₃ OCO] ⁺ , 67 [C ₄ H ₃ O] ⁺ .
4f	5-Methyl-fur-2-yl	13,98 (CH ₃), 31,81 (CH ₂), 76,46 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 110,60 (Furan-C), 122,60 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 150,02, 161,34 (Furan-C), 185,36 (C=O).	2,45 (s, 3H, CH ₃), 3,31 (s, 2H, CH ₂), 6,31 (d, ³ J = 4 Hz, 1H, Furan-H), 7,14 (s, 1H, OH), 7,36 (d, ³ J = 4 Hz, 1H, Furan-H).	-0,55 (s, 6F, CF ₃)	3280 (breit), 1645	290 [M] ⁺ , 272 [M-H ₂ O] ⁺ , 271 [M-F] ⁺ , 221 [M-CF ₃] ⁺ , 124 [M-C ₃ F ₆ O] ⁺ , 109 [C ₅ H ₅ OCO] ⁺ , 97 [CF ₃ CO] ⁺ , 81 [C ₅ H ₅ O] ⁺ .
4g	Thien-2-yl	33,19 (CH ₂), 76,43 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 122,50 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 128,96, 134,71, 137,48, 142,20 (Thiophen-C), 191,05 (C=O).	3,41 (s, 2H, CH ₂), 7,03 (s, 1H, OH), 7,24 (m, 1H, Thiophen-H), 7,85 (m, 2H, Thiophen-H).	-0,29 (s, 6F, CF ₃)	3300 (breit), 1640	292 [M] ⁺ , 274 [M-H ₂ O] ⁺ , 255 [274-F] ⁺ , 223 [M-CF ₃] ⁺ , 126 [M-C ₃ F ₆ O] ⁺ , 111 [C ₄ H ₃ SCO] ⁺ , 83 [C ₄ H ₃ S] ⁺ .
4h	Cyclopropyl	13,04 (Cyclopropyl-C), 22,75 (Cyclopropyl-C), 36,44 (CH ₂), 76,51 (sept, ² J = 30 Hz, C(CF ₃) ₂ OH), 122,52 (q, ¹ J = 288 Hz, CF ₃), 211,07 (C=O).	1,10 (m, 2H, Cyclopropyl-H), 1,19 (m, 2H, Cyclopropyl-H), 1,99 (m, 1H, Cyclopropyl-H), 3,03 (s, 2H, CH ₂), 7,09 (s, 1H, OH).	-0,81 (s, 6F, CF ₃)	3280 (breit), 1680	250 [M] ⁺ , 209 [M-C ₃ H ₅] ⁺ , 191 [209-H ₂ O] ⁺ , 181 [M-CF ₃] ⁺ , 69 [C ₃ H ₅ CO] ⁺ , 41 [C ₃ H ₅] ⁺ .

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Produkt	R ¹	¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	¹⁹ F-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	IR (Film): ν [cm ⁻¹]	MS: m/e
5a	Phenyl	119,94 (q, ¹ J = 276 Hz, CF ₃), 120,29 (qq, ¹ J = 275 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 125,55 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 129,00, 129,13, 134,19, 135,09 (Aromaten-C), 140,18 (qq, ³ J = 4 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 189,28 (C=O).	7,44 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH), 7,54 (m, 2H, Aromaten-H), 7,69 (m, 1H, Aromaten-H), 7,88 (m, 2H, Aro- maten-H).	13,13 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,69 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1680 (breit)	268 [M] ⁺ , 249 [M-F] ⁺ , 240 [M-CO] ⁺ , 105 [C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 77 [C ₆ H ₅] ⁺ .
5b	p-Tolyl	21,78 (CH ₃), 119,98 (q, ¹ J = 276 Hz, CF ₃), 120,35 (qq, ¹ J = 275 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 125,26 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 129,14, 129,85, 131,85 (Aromaten-C), 140,32 (qq, ³ J = 4 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 146,51 (Aromaten-C), 188,43 (C=O).	2,44 (s, 3H, CH ₃), 7,33 (m, 2H, Aromaten-H), 7,40 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH), 7,76 (m, 2H, Aromaten- H).	13,09 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,63 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1670 (breit)	282 [M] ⁺ , 263 [M-F] ⁺ , 254 [M-CO] ⁺ , 235 [M-F-CO] ⁺ , 119 [C ₇ H ₇ CO] ⁺ , 91 [C ₇ H ₇] ⁺ .
5c	p-Chlor- phenyl	120,05 (q, ¹ J = 275 Hz, CF ₃), 120,37 (qq, ¹ J = 276 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 126,20 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 130,25, 130,46, 132,78 (Aromaten-C), 139,66 (qq, ³ J = 4 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 142,07 (Aromaten-C), 188,22 (C=O).	7,41 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH), 7,51 (m, 2H, Aromaten-H), 7,81 (m, 2H, Aromaten-H).	13,15 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,72 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1670 (breit)	304/302 [M] ⁺ , 285/283 [M-F] ⁺ , 141/139 [C ₆ H ₄ ClCO] ⁺ , 113/111 [C ₆ H ₄ Cl] ⁺ , 75 [111-Cl] ⁺ .
5d	p-Fluor- phenyl	116,53 (d, ² J = 22 Hz, Aromaten-C), 119,95 (q, ¹ J = 276 Hz, CF ₃), 120,28 (qq, ¹ J = 273 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 125,85 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 130,84, 131,82 (d, ³ J = 10 Hz) (Aromaten-C), 139,74 (qq, ³ J = 4 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 166,92 (d, ¹ J = 259 Hz, Aromaten-C), 187,69 (C=O).	7,22 (m, 2H, Aromaten-H), 7,43 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH), 7,91 (m, 2H, Aromaten-H).	- 15,89 (m, 1F, Aro- maten-F), 12,90 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,51 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1680 (breit)	286 [M] ⁺ , 267 [M-F] ⁺ , 258 [M-CO] ⁺ , 239 [258-F] ⁺ , 163 [M-C ₆ H ₄ FCO] ⁺ , 123 [C ₆ H ₄ FCO] ⁺ , 95 [C ₆ H ₄ F] ⁺ , 75 [96-HF] ⁺ .
5e	Fur-2-yl	113,40 (Furan-C), 120,00 (q, ¹ J = 276 Hz, CF ₃), 120,50 (qq, ¹ J = 275 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 120,77 (Furan-C), 126,78 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 137,96 (qq, ³ J = 4 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 148,86, 150,90 (Furan-C), 176,16 (C=O).	6,66 (m, 1H, Furan-H), 7,32 (m, 1H, Furan-H), 7,37 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH), 7,73 (m, 1H, Furan-H).	12,89 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,58 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1665 (breit)	258 [M] ⁺ , 239 [M-F] ⁺ , 230 [M-CO] ⁺ , 191 [M-C ₄ H ₃ O] ⁺ , 163 [M-C ₅ H ₃ O ₂] ⁺ , 95 [C ₄ H ₃ OCO] ⁺ .

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Produkt	R ¹	¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	¹⁹ F-NMR (CDCl ₃): δ [ppm]	IR (Film): ν [cm ⁻¹]	MS: m/e
5f	5-Methyl- fur-2-yl	13,79 (CH ₃), 110,10 (Furan-C), 119,80 (q, ¹ J = 276 Hz, CF ₃), 120,33 (qq, ¹ J = 275 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 123,05 (Furan-C), 126,11 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 149,32, 138,00 (qq, ³ J = 5 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 160,84 (Furan-C), 174,78 (C=O).	2,44 (s, 3H, CH ₃), 6,29 (m, 1H, Furan-H), 7,36 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH), 7,22 (m, 1H, Furan-H).	12,89 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,67 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1680 (breit)	272 [M] ⁺ , 253 [M-F] ⁺ , 244 [M-CO] ⁺ , 109 [C ₃ H ₇ OCO] ⁺ , 81 [C ₃ H ₇ O] ⁺ .
5g	Thien-2-yl	119,82 (q, ¹ J = 276 Hz, CF ₃), 120,26 (qq, ¹ J = 275 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 126,04 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 128,75, 135,20, 136,86 (Thiophen-C), 138,67 (qq, ³ J = 4 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 141,15 (Thiophen-C), 180,94 (C=O).	7,21 (m, 1H, Thiophen-H), 7,41 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH), 7,65 (m, 1H, Thiophen-H), 7,86 (m, 1H, Thiophen-H).	13,07 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,81 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1650 (breit)	274 [M] ⁺ , 255 [M-F] ⁺ , 246 [M-CO] ⁺ , 111 [C ₄ H ₅ SCO] ⁺ , 83 [C ₄ H ₅ S] ⁺ .
5h	Cyclopropyl	12,80 (Cyclopropyl-C), 21,23 (Cyclopropyl-C), 119,61 (q, ¹ J = 275 Hz, CF ₃), 120,12 (qq, ¹ J = 275 Hz, ³ J = 2 Hz, CF ₃), 123,70 (qq, ² J ₁ = ² J ₂ = 34 Hz, = C(CF ₃) ₂), 140,92 (qq, ³ J = 4 Hz, ³ J = 3 Hz, = CH), 199,33 (C=O).	1,17 (m, 2H, Cyclopropyl-H), 1,26 (m, 2H, Cyclopropyl-H), 2,13 (m, 1H, Cyclopropyl-H), 7,12 (q, ⁴ J = 1 Hz, 1H, = CH).	12,64 (dq, ⁴ J = 1 Hz, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃), 17,75 (q, ⁴ J = 7 Hz, 3F, CF ₃)	1690 (breit)	232 [M] ⁺ , 191 [M-C ₃ H ₅] ⁺ , 163 [191-CO] ⁺ , 135 [163-CO] ⁺ , 69 [C ₃ H ₇ CO] ⁺ , 41 [C ₃ H ₇] ⁺ .

Tabelle 2 Summenformeln, Molmassen, Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Elementaranalysen der Verbindungen 3 – 5

Produkt	R ¹	Summenformel, Molmasse [g/mol]	Sdp. [° C/Torr] (Smp. [° C])	Ausbeute (%)	Elementaranalyse	
					C	H
3 a	Phenyl	C ₁₄ H ₁₆ F ₆ O ₂ Si (358,35)	54/0,1 Torr	90	ber.: 46,92 gef.: 47,14	4,50 4,54
3 b	p-Tolyl	C ₁₅ H ₁₈ F ₆ O ₂ Si (372,38)	74/0,1 Torr	96	ber.: 48,38 gef.: 48,56	4,87 4,89
3 c	p-Chlorphenyl	C ₁₄ H ₁₅ ClF ₆ O ₂ Si (392,80)	77/0,1 Torr	93	ber.: 42,80 gef.: 43,01	3,85 3,97
3 d	p-Fluorphenyl	C ₁₄ H ₁₅ F ₇ O ₂ Si (376,34)	78/0,4 Torr	87	ber.: 44,68 gef.: 44,67	4,02 4,04
3 e	Fur-2-yl	C ₁₂ H ₁₄ F ₆ O ₃ Si (348,31)	53/0,1 Torr (34)	94	ber.: 41,38 gef.: 41,36	4,05 4,08
3 f	5-Methyl-fur-2-yl	C ₁₃ H ₁₆ F ₆ O ₃ Si (368,34)	79/0,3 Torr	75	ber.: 43,10 gef.: 43,21	4,45 4,56
3 g	Thien-2-yl	C ₁₂ H ₁₄ F ₆ O ₂ SSi (364,38)	94/0,1 Torr	81	ber.: 39,56 gef.: 39,59	3,87 3,99
3 h	Cyclopropyl	C ₁₁ H ₁₆ F ₆ O ₂ Si (322,31)	86/15 Torr	94	ber.: 40,99 gef.: 40,95	5,00 5,04
4 a	Phenyl	C ₁₁ H ₈ F ₆ O ₂ (286,17)	76/0,2 Torr (34)	91	ber.: 46,17 gef.: 46,26	2,82 2,93
4 b	p-Tolyl	C ₁₂ H ₁₀ F ₆ O ₂ (300,20)	66/0,01 Torr	97	ber.: 48,01 gef.: 47,99	3,36 3,50
4 c	p-Chlorphenyl	C ₁₁ H ₇ ClF ₆ O ₂ (320,62)	75/0,1 Torr (51)	98	ber.: 41,21 gef.: 41,47	2,20 2,27
4 d	p-Fluorphenyl	C ₁₁ H ₇ F ₇ O ₂ (304,16)	72/0,2 Torr (38)	97	ber.: 43,44 gef.: 43,60	2,32 2,35
4 e	Fur-2-yl	C ₉ H ₆ F ₆ O ₃ (276,14)	77/0,1 Torr	87	ber.: 39,15 gef.: 38,94	2,19 2,25
4 f	5-Methyl-fur-2-yl	C ₁₀ H ₈ F ₆ O ₃ (290,16)	58/0,1 Torr	93	ber.: 41,39 gef.: 41,51	2,78 2,77
4 g	Thien-2-yl	C ₉ H ₆ F ₆ O ₂ S (292,20)	59/0,1 Torr	89	ber.: 36,99 gef.: 37,17	2,07 2,24
4 h	Cyclopropyl	C ₈ H ₈ F ₆ O ₂ (250,14)	95/15 Torr	98	ber.: 38,41 gef.: 38,36	3,22 3,39
5 a	Phenyl	C ₁₁ H ₆ F ₆ O (268,16)	33/0,1 Torr	91	ber.: 49,28 gef.: 49,31	2,26 2,33
5 b	p-Tolyl	C ₁₂ H ₈ F ₆ O (282,18)	65/0,4 Torr (43)	79	ber.: 51,08 gef.: 51,09	2,86 2,98
5 c	p-Chlorphenyl	C ₁₁ H ₅ ClF ₆ O (302,60)	(44)	82	ber.: 43,66 gef.: 43,78	1,67 1,68
5 d	p-Fluorphenyl	C ₁₁ H ₅ F ₇ O (286,15)	48/0,2 Torr	83	ber.: 46,17 gef.: 45,95	1,76 1,75
5 e	Fur-2-yl	C ₉ H ₄ F ₆ O ₂ (258,12)	40/0,1 Torr (34)	84	ber.: 41,88 gef.: 41,69	1,58 1,63
5 f	5-Methyl-fur-2-yl	C ₁₀ H ₆ F ₆ O ₂ (272,14)	47/0,1 Torr	86	ber.: 44,14 gef.: 44,07	2,22 2,30
5 g	Thien-2-yl	C ₉ H ₄ F ₆ OS (274,18)	54/0,2 Torr	81	ber.: 39,43 gef.: 39,25	1,47 1,61
5 h	Cyclopropyl	C ₈ H ₆ F ₆ O (232,12)	(41)	60	ber.: 41,40 gef.: 41,09	2,61 2,64

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparatur nach Tottoli (Fa. Büchi). – IR- Spektren: Perkin-Elmer-Geräte 157 G bzw. 257. – ^1H -NMR: Bruker AM 360 (360,1 MHz), Tetramethylsilan als interner Standard. – ^{13}C -NMR: Bruker AM 360 (90,6 MHz), Tetramethylsilan als interner Standard. – ^{19}F -NMR: Bruker AC 250 (235,3 MHz) bzw. Bruker AM 360 (338,8 MHz), Trifluoressigsäure als externer Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (Ionisationsenergie: 70 eV). – Elementaranalysen: C,H,N-Analysenautomat EA 415/0, Monar System (Fa. Heraeus).

Alkyl-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-2-trimethylsiloxypropyl)-ketone bzw. Aryl-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-2-trimethylsiloxypropyl)-ketone (3 a – h)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Auf eine Lösung von 100 mmol des entsprechenden Silylenolethers **1** [24] in 250 ml Methylenchlorid wird in einer mit CO_2 -Rückfluschkühler und Quecksilberventil ausgestatteten Apparatur unter intensivem Rühren Hexafluoracetone geleitet. Das Ende der Reaktion kann man am beginnenden Rückfluß des Hexafluoracetons erkennen (Reaktionsdauer ca. 1 – 4 h). Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 200 ml Eiswasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die Wasserphase dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation gereinigt (Daten der Verbindungen **3 a – h** siehe Tab. 1 und 2).

Alkyl-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-2-hydroxypropyl)-ketone bzw. Aryl-(3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-2-hydroxypropyl)-ketone (4 a – h)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 50 mmol **3** in 500 ml Methanol und 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach versetzt man das Reaktionsgemisch mit 300 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation gereinigt (Daten der Verbindungen **4 a – h** siehe Tab. 1 und 2).

2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-oxabuta-1,3-diene (5 a – h)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 50 mmol **4** in 250 ml wasserfreiem Ether werden bei 0 °C unter intensivem Rühren gleichzeitig innerhalb von 1 h 6,96 g (50 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid und 7,91 g (100 mmol) Pyridin getropft. Der Reaktionsansatz wird noch eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt. Danach wird das ausgefallene Pyridiniumtrifluoracetat abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und in Hexan aufgenommen. Nach mehrstündigem Kühlen (ca. 12 h auf – 20 °C) wird erneut filtriert, das Filtrat eingedampft und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch (Säulenmaterial: Kieselgel 60, 0,063 – 0,2 mm, Eluent: Chloroform/Hexan) gereinigt (Daten der Verbindungen **5 a – h** siehe Tab. 1 und 2).

Literatur

- [1] Review: A.V. Fokin, A.F. Kolomiets, N.N. Vasilëv, Russ. Chem. Rev. **53** (1984) 238; engl. Übersetzung
- [2] K. Burger, H. Goth, W. Schöntag, J. Firl, Tetrahedron **38** (1982) 287
- [3] K. Burger, W. Schöntag, U. Waßmuth, Z. Naturforsch. **37 b** (1982) 1669
- [4] K. Burger, E. Huber, N. Sewald, H. Partscht, Chem.-Ztg. **110** (1986) 83
- [5] K. Burger, U. Waßmuth, E. Huber, D. Neugebauer, J. Riede, K. Ackermann, Chem.-Ztg. **107** (1983) 271
- [6] K. Burger, E. Huber, W. Schöntag, R. Ottlinger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 945
- [7] K. Burger, H. Partscht, E. Huber, A. Gieren, T. Hübner, C.-P. Kaerlein, Chem.-Ztg. **108** (1984) 209
- [8] K. Burger, H. Partscht, U. Waßmuth, A. Gieren, H. Betz, G. Weber, T. Hübner, Chem.-Ztg. **108** (1984) 213
- [9] K. Burger, H. Partscht, E. Huber, Chem.-Ztg. **109** (1985) 185
- [10] K. Burger, N. Sewald, E. Huber, R. Ottlinger, Z. Naturforsch. **44 b** (1989) 1298
- [11] G. Jäger, Chem. Ber. **105** (1972) 137
- [12] M. Gillard, C. T'Kint, E. Sonveaux, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 5837
- [13] E.R. Larson, S. Danishefsky, Tetrahedron Lett. **1982**, 1975
- [14] K. Burger, K. Geith, N. Sewald, J. Fluorine Chem. **46** (1990) 105 und frühere Arbeiten dieser Reihe
- [15] D. Hübl, M. Ganzer, F. Arndt, R. Rees, Ger. Offen. DE 3641229; Chem. Abstr. **109** (1988) 124415c
- [16] K. Burger, E. Höß, K. Geith, Synthesis **1990**, 360
- [17] K. Burger, K. Geith, K. Gaa, Angew. Chem. **100** (1988) 860; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 848
- [18] K. Burger, K. Gaa, K. Geith, Ch. Schierlinger, Synthesis **1989**, 850
- [19] Ch. Schierlinger, K. Burger, Tetrahedron Lett. **1992**, 193
- [20] W. Steglich, K. Burger, M. Dürr, E. Burgis, Chem. Ber. **107** (1974) 1488
- [21] K. Burger, K. Gaa, Chem.-Ztg. **114** (1990) 101
- [22] K. Burger, R. Ottlinger, J. Albanbauer, Chem. Ber. **110** (1977) 2114
- [23] K. Burger, S. Penninger, M. Greisel, E. Daltrozzo, J. Fluorine Chem. **15** (1980) 1
- [24] T. Ishihara, H. Shinjo, Y. Inoue, T. Ando, J. Fluorine Chem. **22** (1983) 1
- [25] R.E. Banks, Fluorocarbons and their Derivatives. Macdonald Technical & Scientific, London **1970**, S. 93
- [26] D.J. Burton, F.E. Herkes, K.J. Klabunde, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 5042

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. K. Burger
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4
W-8046 Garching, Bundesrepublik Deutschland