

Über verbesserte Darstellungsmethoden für CF_3OCH_3

Improved Methods to Prepare CF_3OCH_3

Rolf Minkwitz*, Detlef Konikowski

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie,
Anorganische Chemie,
Postfach 50 05 00, D-44221 Dortmund

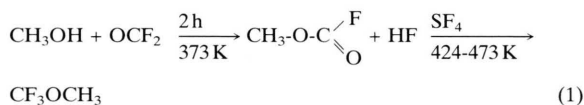
Z. Naturforsch. **51b**, 147–148 (1996);
eingegangen am 21. Juni 1995

1,1,1-Trifluoromethyl-methyl-ether,
Preparation, NMR Spectra

The reaction of CH_3I with CF_3OCl at 203 K yields CF_3OCH_3 . The preparation of the ether by methylation of CsOCF_3 with $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ is also described.

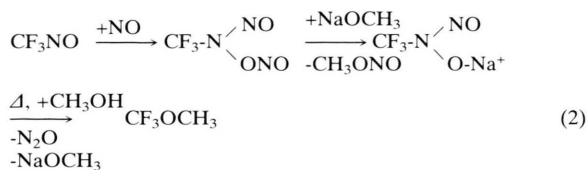
Für den α -trifluorierten Ether CF_3OCH_3 sind Darstellungsverfahren beschrieben worden [1–4], die einen hohen präparativen Aufwand erfordern oder nur zu geringen Produktausbeuten mit unbefriedigender Reinheit führen. Ziel unserer Bemühungen war es, einfache Synthesewege für CF_3OCH_3 zu finden, um spektroskopische und strukturelle Daten der Verbindung [5] zu erhalten.

Nach Aldrich und Sheppard [1] reagiert das aus Methanol und Fluorphosgen gebildete Methylfluorformiat mit HF in Gegenwart von Schwefeltetrafluorid zu CF_3OCH_3 (Gl.(1)).

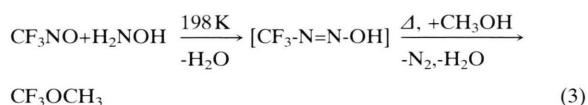


Der Ether enthält anfangs 15 % Verunreinigungen und wird nach Reinigung durch präparative Gaschromatographie in Ausbeuten von 29 % erhalten.

Ginsburg *et al.* [2] setzten CF_3NO mit Stickstoffmonoxid zu N-Nitroso-N-trifluormethylhydroxylamin um, welches mit Natriummethanolat zum Natriumsalz des N-Nitroso-N-trifluormethylhydroxylamins reagiert. Beim Erhitzen mit Methanol bildet sich als Nebenprodukt CF_3OCH_3 (Gl.(2)).



Bei einem anderen Verfahren [3] wird Trifluornitrosomethan mit Hydroxylamin umgesetzt. Das intermediär entstehende Trifluormethyldiazohydroxid spaltet beim Erwärmen Stickstoff ab und reagiert im Verlauf einer Kondensationsreaktion in Ausbeuten von 35% zu CF_3OCH_3 (Gl.(3)).

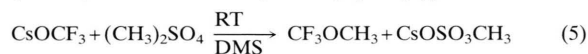


In unseren neueren Untersuchungen ergab sich, daß CF_3OCl und CH_3I unter Komproportionierung zu CF_3OCH_3 reagieren (Gl.(4)).



Gegenüber den herkömmlichen Verfahren läßt sich der Ether hier auf einfache Weise durch Kondensation aus der Reaktionslösung isolieren. Die Ausbeute des Reinproduktes beträgt 50 %.

OCF_2 reagiert mit CsF und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (DMS) in Diethylenglycoldimethylether zu CF_3OCH_3 , welches mit geringfügigen Verunreinigungen an CH_3F isoliert wird [4]. Bei dem von uns jetzt modifizierten Verfahren reagiert CsOCF_3 mit einem Überschuß an Dimethylsulfat in guten Ausbeuten (80 %) zu reinem CF_3OCH_3 (Gl.(5)).



Der Ether wird zur Reinigung aus der Reaktionslösung abkondensiert.

Experimentelles

CF_3OCl [6] und CsOCF_3 [7] werden nach Literaturvorschrift hergestellt und gereinigt. CH_3I (Fa. Fluka) und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (Fa. Merck) werden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Die Synthesen werden in einer Glasvakuumapparatur durchgeführt. Die Handhabung nicht flüchtiger Substanzen erfolgt unter Schutzgas (N_2) mittels Schlenktechnik.

^{19}F -, ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren: (Bruker AM 300) in abgeschmolzenen Glasröhrchen ($\varnothing$ 8 mm) in 10 mm-Außenrohr mit d_6 -Aceton als Locksubstanz und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ bzw. CFCl_3 als externer Standard.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

Darstellung von CF_3OCH_3

a) In eine abschmelzbare Glasampulle ($V = 35$ ml) werden 2–4 mmol CF_3OCl und die äquimolare Menge CH_3I bei 77 K kondensiert. Nach Abschmelzen der Ampulle unter Vakuum wird das Reaktionsgemisch zunächst 1 h bei 203 K zur Reaktion gebracht und anschließend auf RT erwärmt. Der Ether wird bei 183 K abkondensiert und von nicht umgesetztem CF_3OCl durch Abpumpen im dynamischen Vakuum bei 163 K getrennt (Ausb. 50 % d.Th.).

b) In einer abschmelzbaren Glasampulle ($V = 35$ ml) werden 1.0 g (4.59 mmol) CsOCF_3 mit 5 ml

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ bei 77 K versetzt und nach Abschmelzen im Vakuum 4 d bei 293 K zur Reaktion gebracht. Der Ether wird bei 203 K abkondensiert (Ausb.: 80% d.Th.).

CF_3OCH_3 bei 263 K: ^1H : $\delta(\text{CH}_3) = 3.35(\text{s})$ ppm; ^{19}F : $\delta(\text{CF}_3) = -65.03(\text{s})$ ppm; ^{13}C : $\delta(\text{CH}_3) = 52.64(\text{s})$ ppm, $\delta(\text{CF}_3) = 122.52(\text{q})$ ppm, $^1J_{\text{CF}} = 246.3$ Hz.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] P. E. Aldrich, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **29**, 11 (1964).
 - [2] V. A. Ginsburg, L. L. Martinova, M. N. Vasil'eva, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 1083 (1967).
 - [3] S. P. Makarov, A. Ya. Yabukovich, A. S. Filatov, M. A. Énglin, T. Ya. Nikiforova, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 709 (1968).
 - [4] G. J. Martens, *C. A.* **64**, 9595 (1966).
 - [5] R. Kühn, D. Christen, H. G. Mack, D. Konikowski, R. Minkwitz, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.*, zur Publikation eingereicht.
 - [6] C. J. Schack, W. Maya, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2902 (1969).
 - [7] M. E. Redwood, C. J. Willis, *Can. J. Chem.* **43**, 1893 (1965).