

Synthese linearer und verzweigter perfluoralkylierter Carbonsäuren durch radikalische Addition von Perfluoralkyliodiden an ungesättigte Fettsäuren

Jürgen O. Metzger* und Ursula Linker

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg

Eingegangen am 28. August 1991

Key Words: Perfluoroalkylated carboxylic acids / Perfluoroalkyl radicals / Radical additions

Synthesis of Linear and Branched Perfluoroalkylated Carboxylic Acids by Radical Addition of Perfluoroalkyl Iodides to Unsaturated Fatty Acids

Linear and branched perfluoroalkylated carboxylic acids, i.e. **6a**, **11a**, **12a**, **15a** and **16a**, are easily available by tin(II) chloride/silver(I) acetate-initiated free radical additions of perfluoroalkyl iodides to unsaturated carboxylic acids **1a**–**3a** fol-

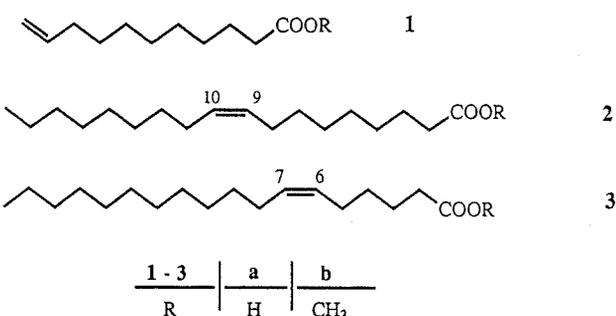
lowed by tributylstannan reduction of the respective addition products. The unsaturated perfluoroalkylated carboxylic acids **7a** can be obtained by regioselective base-catalyzed elimination of HI from the addition products.

Perfluoralkylierte Verbindungen zeigen im Vergleich zu den entsprechenden alkylierten Verbindungen interessante Veränderungen der Eigenschaften insbesondere hinsichtlich ihrer Oberflächenaktivität. Perfluoralkylgruppen erhöhen die Hydrophobie des Moleküls und führen gleichzeitig fluorophile, lipophobe Eigenschaften in das Molekül ein. Im Vergleich zu nicht fluorierten Tensiden erzielen Fluortenside oft bereits bei geringsten Einsatzkonzentrationen maximale Grenzflächeneffekte^[1]. Kürzlich wurde gezeigt, daß perfluoralkylierte Glycerophosphocholine in Wasser Vesikel bilden, die sterilisierbar und über Monate haltbar sind^[2]. Dagegen sind die kohlenwasserstoffanalogen Vesikel nur wenige Tage haltbar. Lineare perfluoralkylierte Alkane $F[CF_2]_n[CH_2]_mH$ bilden micellare Aggregate in Toluol und in fluorierten Lösungsmitteln^[3] und perfluoralkylierte Glutaminsäureester ergeben in Cyclohexan stabile Vesikel^[4]. Perfluoralkylierte Tenside haben auch als fluorophile Emulgatoren für Fluorkohlenstoffe, die als in vivo Sauerstoffträger dienen können, Interesse gefunden^[5].

Zur Einführung von Perfluoralkylgruppen in organische Moleküle stehen insbesondere Perfluoralkyliodide unterschiedlicher Kettenlänge günstig zur Verfügung. Diese können leicht radikalisch über Perfluoralkylradikale, die elektrophil reagieren, an 1-Alkene addiert werden^[6], wobei die Radikalbildung thermisch mit Initiatoren^[7], photochemisch^[8] und mit Einelektronenreduktionsmitteln erfolgen kann. Als Einelektronendonoren wurden Metalle wie Mg^[9], Fe^[10], Ni^[11], Cu^[12], Zn, Pd^[13], Ru und Pt^[14] eingesetzt. Als homogene Donoren wurden Übergangsmetallkomplexe von Ni, W, Mo^[14], Co^[15] und Rh^[14] eingesetzt, die eine höhere Aktivität als die freien Metalle besitzen^[14]. Die Einelektronenreduktion kann auch kathodisch durchgeführt werden^[16]. Kürzlich wurden Samariumdiodid^[17] und Triethylboran^[18] zur Erzeugung von Perfluoralkylradikalen aus den entsprechenden Iodiden eingesetzt. Die Addition der so erzeugten Perfluoralkylradikale an Ethylen und 1-Alkene verläuft im allgemeinen mit guten Ausbeuten, während 1,2-dialkylsubstituierte Alkene, sofern sie überhaupt untersucht wurden, nur mäßige Ausbeuten geben.

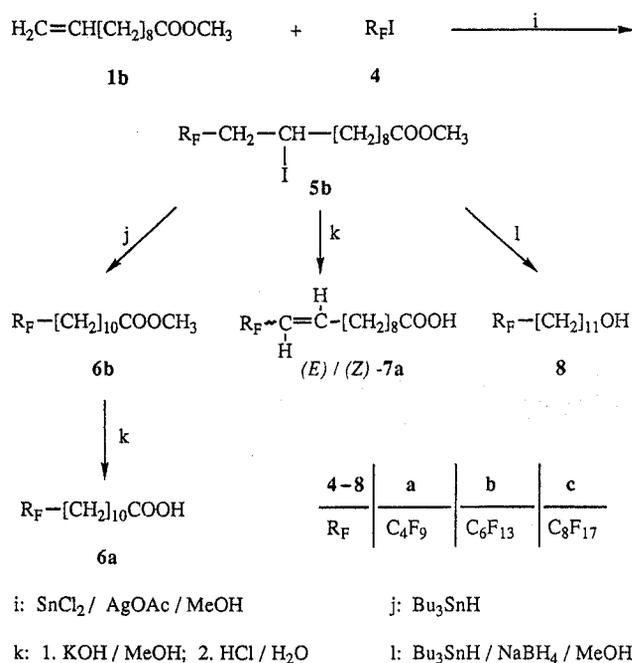
Ishihara und Kuroboshi^[19] beschrieben kürzlich, daß Perfluoralkyliodide in Gegenwart von zwei Äquivalenten Zinn(II)-chlorid und einer katalytischen Menge an Silber(I)-acetat in wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur in

sehr guten Ausbeuten an 1-Alkene und in Ausbeuten von immerhin 45% auch an 1,2-dialkylsubstituierte Alkene wie 3-Hexen addiert werden können. Zinn(II)-chlorid reduziert dabei Silber(I) zu feinverteiltem Silber, das als Einelektronendonator zur Reduktion des Perfluoralkyliodids dient. Wir interessierten uns für die Synthese langkettiger linearer und verzweigter Carbonsäuren mit perfluoralkylierten Enden, die durch die Vereinigung von Gruppen mit hydrophilem, lipophilem und fluorophil-lipophobem Charakter in einem Molekül interessante Eigenschaften zeigen sollten. Lineare perfluoralkylierte Carbonsäuren wurden von Brace^[20] durch eine mit AIBN gestartete Addition von Perfluoralkyliodiden an ω -ungesättigte Fettsäuren und anschließende Iodabspaltung dargestellt. Feiring^[21] addierte Perfluorocetylodid an 10-Undecensäure-methylester in Gegenwart von Natrium-*p*-toluolsulfonat in mäßigen Ausbeuten. Ähnliche Verbindungen wurden auf anderem Weg auch von Schäfer^[22] durch gemischte Kolbe-Elektrolyse von Azelainsäure-halbester und perfluoralkylierten Carbonsäuren in Ausbeuten von 41–56% dargestellt. Kürzlich wurde die Addition von Perfluoralkyliodiden an ω -ungesättigte Alkohole wie 10-Undecen-1-ol mit Kupfer(I)-chlorid und Ethanolamin und AIBN-initiierte Addition an einige Glykoside der entsprechenden ω -ungesättigten Alkohole beschrieben^[23]. Verzweigte, perfluoralkylierte Carbonsäuren wurden nach un-



serer Kenntnis bisher nicht beschrieben. Wir untersuchten nun die Addition von gut zugänglichen Perfluoralkyliodiden an 10-Undecensäure (**1a**), Ölsäure (**2a**) und Petroselinensäure (**3a**), die als erneuerbare Rohstoffe^[24] von Interesse sind.

Zur Auswahl der geeignetsten Methode zur Perfluoralkylierung dieser Carbonsäuren und deren Methylester **1b–3b** mit den Perfluoralkyliodiden **4a–c** wurde zunächst die Addition von Perfluorhexyliodid (**4b**) an **1b** untersucht. Das Additionsprodukt **5bb** wurde durch die thermische mit AIBN initiierte Addition^[20] in 64% Ausbeute erhalten. Dagegen konnten mit dieser Methode die regioisomeren Additionsprodukte an Ölsäure-methylester (**2b**) nur gaschromatographisch zusammen in 6% Ausbeute nachgewiesen werden. Mit Triethylboran als Initiator^[16] wurde das Additionsprodukt **5bb** in 82% Ausbeute erhalten. Dagegen konnte keine Addition an den Ester **2b** nachgewiesen werden. Die Samariumdiodid-initiierte Addition^[15] ergab selbst mit 10-Undecensäuremethylester (**1b**) das Additionsprodukt nur in 21% Ausbeute und mit **2b** wurden nur Spuren an Additionsprodukt beobachtet.

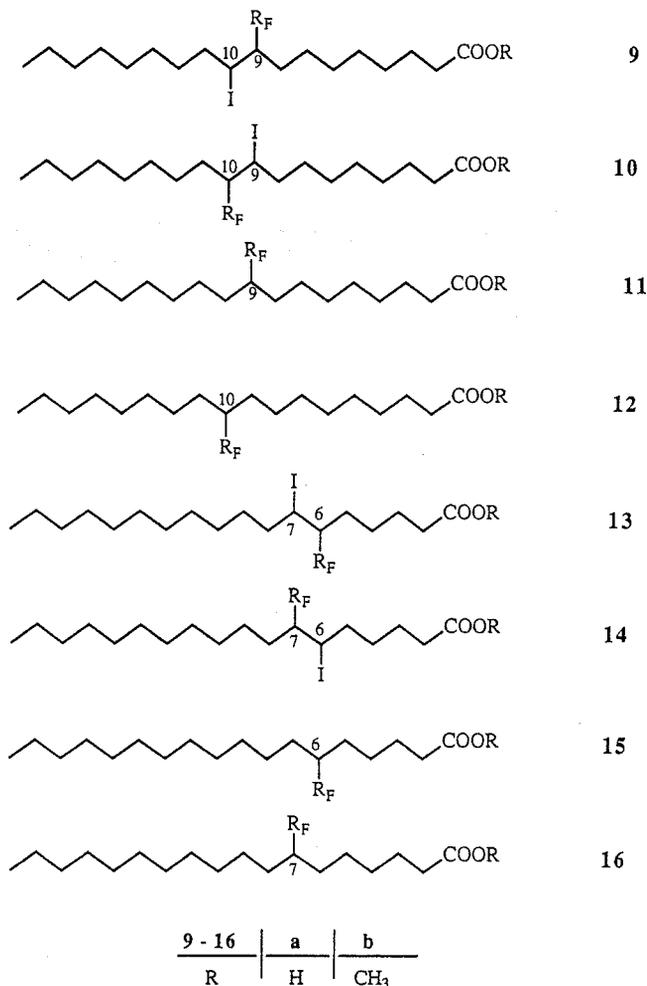


Die besten Ergebnisse bei einfachster Reaktionsführung wurden mit der von Ishihara und Koroboshi^[19] beschriebenen Methode erzielt. Dabei wurden 2.4 Äquivalente wasserfreies Zinn(II)-chlorid und eine katalytische Menge (0.1 Äquivalente) Silber(I)-acetat in wasserfreiem Methanol gerührt, wobei feinverteiltes Silber als grauschwarzer Niederschlag ausfiel. Nach der Zugabe von je einem Äquivalent Perfluoralkyliodid **4b** und dem Ester **1b** wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach ein bis zwei Tagen löste sich der Silberniederschlag wieder auf, ein gelber Niederschlag an Silberiodid wurde gebildet und die Reaktion war beendet. Das Additionsprodukt **5bb** wurde in 85% Ausbeute isoliert. Das Rohprodukt enthielt noch ca. 5% Edukt **1b**, das destillativ abgetrennt werden konnte. An Stelle des Esters kann auch die freie Säure eingesetzt werden, die im Verlauf der

Reaktion verestert wird. Diese Methode erlaubt auch die Addition von Perfluoralkyliodid **4b** an Ölsäure (**2a**). In diesem Fall wurden 4–5 Äquivalente Zinn(II)-chlorid und 0.6 Äquivalente Silber(I)-acetat eingesetzt. Nach vier- bis acht-tägiger Reaktion betrug der Umsatz ca. 50%. Überschüssiges Edukt **2b** konnte durch Harnstoff-fällung weitgehend abgetrennt werden. Chromatographie an Kieselgel gab die regioisomeren Produkte **9bb** und **10bb** als nicht trennbares 1:1-Gemisch.

Da die Methode von Ishihara und Koroboshi^[19] mit 1 exzellente Ausbeuten und mit der sterisch anspruchsvolleren 1,2-dialkylsubstituierten Doppelbindung von **2a** immerhin brauchbare – und im Vergleich zu anderen Methoden sehr gute Ausbeuten gibt – wählten wir diese Methode zur systematischen Synthese der perfluoralkylierten gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren.

Die Perfluoralkyliodide **4a–c** wurden an 10-Undecensäure-methylester (**1b**) mit hoher Regioselektivität addiert. Die 11-Perfluoralkyl-10-iodundecensäure-methylester **5b** wurden in 85–90% Ausbeute als farblose Öle isoliert. Die Additionsprodukte **5b** wurden mit Tributylzinnhydrid in praktisch quantitativer Ausbeute (90–95%) zu den perfluoralkylierten Estern **6b** reduziert, die mit Kaliumhydroxid in Methanol zu den freien Säuren **6a** in 85–93% Ausbeute verseift wurden. Sowohl die Ester **6b** als auch die freien Säuren **6a** sind farblose Feststoffe mit Schmelzpunkt bzw.



Schmelzbereich, der mit zunehmendem Fluoranteil zunehmend höher liegt als derjenige der entsprechenden Alkylverbindungen^[20]. Aus den Additionsprodukten **5b** wurde mit methanolischer Kalilauge regioselectiv Iodwasserstoff eliminiert, wobei der Ester gleichzeitig verseift wurde. Die ungesättigten perfluoralkylierten Carbonsäuren **7a** wurden als Stereoisomergemische (*E*):(*Z*) = 2:1 in Ausbeuten von 80–90% erhalten. Sie sind im Gegensatz zu den analogen gesättigten Verbindungen flüssig.

Reduktion des Additionsprodukts **5bc** mit Tributylzinnhydrid in katalytischen Mengen und Natriumborhydrid in Gegenwart von Methanol unter Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe ergab unter gleichzeitiger Reduktion der Iod- und der Säurefunktion den perfluoralkylierten Alkohol **8c**.

Die Perfluoralkyliodide **4a–c** wurden ebenso an Ölsäure (**2a**) addiert. Die Additionsprodukte wurden als 1:1-Gemische von **9b** und **10b** – jeweils ca. 1:1-Diastereomergemische – in 30–50% Ausbeute isoliert. Gaschromatographisch wurden Umsätze von 42–67% nachgewiesen. Durch die Abtrennung von nicht umgesetztem **2b** geht bei der Aufarbeitung relativ viel Produkt verloren. Reduktion der Additionsprodukte und Verseifung gibt die freien an C-9 bzw. C-10 perfluoralkylverzweigten Octadecansäuren **11a** und **12a**. Alle Produkte, selbst die freien Säuren, sind flüssig.

Die Perfluoralkyliodide **4a–c** wurden auch an Petroselinäure (**3a**) zu den regioisomeren Additionsprodukten **13b** und **14b** in 25–40% Ausbeute addiert. Die Ausbeuten sind etwas niedriger als im Fall der Ölsäure und die Reaktionszeiten sind etwas länger. Wahrscheinlich ist dies auf die größere Nähe der Carboxylgruppe und deren polaren Effekt zurückzuführen. Reduktion der Additionsprodukte **13b** und **14b** und Verseifung ergibt die freien zu **11a** und **12a** regioisomeren an C-6 bzw. C-7 perfluoralkylverzweigten Stearinsäuren **15a** und **16a**. Die beiden nicht trennbaren Regioisomeren werden annähernd zu gleichen Teilen gebildet. Alle Produkte sind bei Raumtemperatur flüssig.

Diese Arbeit wurde vom *Bundesministerium für Forschung und Technologie* (Förderkennzeichen 0319037 A8) unterstützt. Wir danken Frau *Anja Bruns* für technische Assistenz. Den Firmen *Henkel KGaA*, *Hoechst*, *Schering* und *Unichema* danken wir für Chemikalienspenden und *Atochem* für 10-Undecensäure. Frau Dipl.-Chem. *P. Rothe* (Fa. *Ciba-Geigy*, Basel) danken wir für die Aufnahme von ¹⁹F-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden mit Mikroskopheiztisch Leitz Laborlux 12 bestimmt und sind nicht korrigiert. – Brechungsindices mit einem Zeiss-Abbé-Refraktometer. – Elementaranalysen mit Carlo Erba Modell 1104 oder von der Fa. *Beller*, Göttingen. – ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Bruker AM 300 mit TMS als internem Standard gemessen; ¹⁹F-NMR-Spektren mit Bruker AM 250 und CFCl₃ als internem Standard. – Massenspektren wurden mit einem Gerät Finnigan MAT 212 mit GC Varian 3700 aufgenommen. – Analytische GC mit Carlo Erba Fractovap 4160; J + W Scientific Kapillare DB1, 40 oder 13 m, 0,25 mm i.D. – Säulenchromatographie mit Kieselgel 60, Korngröße 0,063–0,20 mm (Merck, Darmstadt) – Analytische DC mit Kieselgel 60F-Folien (Merck, Darmstadt). – 10-Undecensäure (**1a**) und 10-

Undecensäure-methylester (**1b**) (*Atochem*), Ölsäure (**2a**) und Ölsäure-methylester (**2b**) (neue Sonnenblume 83proz.) (*Henkel KGaA*), Petroselinäure (**3a**) (81proz.) (*Henkel KGaA*), Perfluorbutyliodid (**4a**), Perfluorhexyliodid (**4b**) und Perfluoroctyliodid (**4c**) (*Hoechst AG*) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. – Alle Reaktionen wurden unter Argon und in wasserfreiem Methanol durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 11-Perfluoralkyl-10-iodundecensäure-methylester 5b: In einem 50-ml-Zweihalskolben mit Argoneinlaß werden 2,4 Äquivalente wasserfreies Zinn(II)-chlorid und 0,1 Äquivalente Silberacetat in 20 ml absol. Methanol vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend werden ein Äquivalent 10-Undecensäure-methylester (**1b**) und ein Äquivalent Perfluoralkyliodid (**4a–c**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 40 h unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Metallsalze werden das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Perfluoralkyliodid im Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in einem Petrolether/Essigester-Gemisch (8:2) aufgenommen, über eine kurze Kieselgelfritte adsorptiv filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Petrolether hatte einen Siedebereich von 60–80°C. Durch eine Kugelrohrdestillation bei ca. 110°C (0,1 Torr) wird das überschüssige Edukt abgetrennt und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt. 11-Perfluoralkyl-10-iodo-undecensäuremethylester **5b** können – wenn auch in geringerer Reinheit – durch Kugelrohrdestillation bei 140–160°C erhalten werden.

12,12,13,13,14,14,15,15,15-Nonafluor-10-iodopentadecensäure-methylester (5ba): 0,56 g (2,9 mmol) **1b** werden mit Perfluorbutyliodid (**4a**) in Gegenwart von 0,66 g (3,5 mmol) Zinn(II)-chlorid und 0,062 g (0,37 mmol) Silberacetat umgesetzt. Man erhält 1,39 g (88%) **5ba** als farbloses Öl; $n_D^{25} = 1,4215$. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,33 (tt, 1 H, 10-H), 3,62 (s, 3 H, OCH₃), 3,02–2,67 (m, 2 H, 11-H), 2,31 (t, 2 H, 2-H), 1,9–1,7 (m, 2 H, 9-H), 1,63 (tt, 2 H, 3-H), 1,2–1,4 (m, 12 H, 4–8-H); $J_{2,3} = 7,5$ Hz, $J_{3,4} = 7,1$ Hz, $J_{9,10} = 5,1$ Hz, $J_{10,11} = 8,2$ Hz, $J_{(H,F)11,12} = 19$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 174,2 (s, C-1), 51,4 (s, COOCH₃), 41,6 (t, C-11), 40,3 (s, C-10), 34,1 (s, C-2), 29,5–29,3 (5 C, C-4–8), 24,9 (s, C-3), 20,7 (s, C-9); ²J_{C,F} = 21,0 Hz. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 545$ [MH⁺]. – MS (70 eV): m/z (%) = 513 (1) [M⁺ – CH₃O], 417 (18) [M⁺ – I], 385 (30) [M⁺ – CH₃O – HI], 343 (6), 301 (14), 74 (64) [C₃H₆O₂⁺], 65 (70), 55 (100) [C₄H₇⁺].

C₁₆H₂₂F₉IO₂ (544,23) Ber. C 35,31 H 4,07 Gef. C 35,33 H 4,04

12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-Tridecafluor-10-iodheptadecensäure-methylester (5bb): Zu einer Lösung von 1,27 g (6,7 mmol) Zinn(II)-chlorid und 0,12 g (0,72 mmol) Silberacetat in 20 ml absol. Methanol wurden 2,5 g (5,6 mmol) **4b** und 1,1 g (5,6 mmol) **1b** gegeben. Man erhält 3,1 g (85%) **5bb** als farbloses Öl; $n_D^{25} = 1,4085$. – ¹H-NMR und ¹³C-NMR entsprechen denen von **5ba**. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 645$ [MH⁺]. – MS (70 eV): m/z (%) = 613 (1) [M⁺ – CH₃O], 517 (10) [M⁺ – I], 485 (14) [M⁺ – CH₃O – HI], 467 (6), 401 (10), 74 (50) [C₃H₆O₂⁺], 69 (70) [CF₃⁺], 55 (100) [C₄H₇⁺].

C₁₈H₂₂F₁₃IO₂ (644,23) Ber. C 33,55 H 3,44 Gef. C 33,86 H 3,39

12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-Heptadecafluor-10-iodononadecensäure-methylester (5bc): 4,0 g (20 mmol) Zinn(II)-chlorid und 0,36 g (2,16 mmol) Silberacetat werden mit 3,3 g (16,8 mmol) **1b** und 9,2 g (16,8 mmol) **4c** umgesetzt. Man erhält 11,5 g (92%) **5bc** als farbloses Öl; $n_D^{25} = 1,4005$. – ¹H-NMR und ¹³C-NMR entsprechen denen von **5ba**. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 745$ [MH⁺]. – MS (70 eV): m/z (%) = 713 (1) [M⁺ – CH₃O], 617 (14) [M⁺ – I], 585 (20) [M⁺ – CH₃O – HI], 567 (6), 501 (10), 74 (100) [C₃H₆O₂⁺], 69 (72) [CF₃⁺], 55 (84) [C₄H₇⁺].

C₂₀H₂₂F₁₇IO₂ (744,25) Ber. C 32,28 H 2,98 Gef. C 32,43 H 3,16

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Perfluoral-kyliododecansäure-methylester 9b, 10b, 13b und 14b (1:1-Regioisomeren- und Diastereomerengemische): In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Argoneinlaß werden 4–5 Äquivalente wasserfreies Zinn(II)-chlorid und 0.6 Äquivalente Silberacetat in 40 ml absol. Methanol vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend werden ein Äquivalent **2a**, **2b** oder **3a** und 1.2 Äquivalente Perfluoralkyliodid (**4a–c**) hinzugegeben und 4–8 Tage bei **2a** oder **2b**, 5–10 Tage bei **3a** (DC- oder GC-Kontrolle) unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß gerührt. Die Metallsalze werden abfiltriert und das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Perfluoralkyliodid im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in einem Petrolether/Essigester-Gemisch (ca. 7:3) aufgenommen, über eine Kieselgelfritte adsorptiv filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Überschüssiger Ölsäure-methylester kann durch Chromatographie nicht vom Produkt getrennt werden und muß deshalb in einem vorgelagerten Trennverfahren abgetrennt werden. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten: 1. Kugelrohrdestillation bei max. 160°C (0.1 Torr) zur Abtrennung von Palmitin-, Ölsäure- (bzw. Petroselinäure-) und Stearinsäure-methylester. Der Destillationsrückstand wird an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Petrolether/Essigester, 9:1). 2. Schonender ist die Harstoffällung von unverzweigten Fettsäureestern. Dabei werden pro Gramm abzutrennenden Fettsäureester 10–15 g Harnstoff in jeweils 40 ml heißem absol. Methanol (ca. 50°C) gelöst. Anschließend wird zu der gesättigten heißen Harnstofflösung das Rohprodukt gegeben und langsam abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert und gut mit Dichlormethan gewaschen. Man engt die Lösung bis zur erneuten Niederschlagsbildung ein und filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt, in 300 ml Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand, der praktisch kein Edukt mehr enthält, wird an Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Essigester, 9:1).

10-Iod-9-perfluorbutyloctadecansäure-methylester (9ba) und 9-Iod-10-perfluorbutyloctadecansäure-methylester (10ba): 1.16 g (6.2 mmol) Zinn(II)-chlorid und 0.28 g (1.68 mmol) Silberacetat werden in 10 ml absol. Methanol gelöst und mit 0.84 g (2.8 mmol) **2b** und 1.18 g (3.4 mmol) **4a** umgesetzt. Man erhält **9ba** und **10ba** als Regio- (ca. 1:1) und Diastereomerengemisch (ca. 1:1) in einer Ausbeute von 0.61 g (34%); $n_D^{25} = 1.4344$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**9ba** und **10ba** sind nicht zu unterscheiden): 1. Diastereomer: $\delta = 4.5$ [ddd, 1H, 10(9)-H], 3.67 (s, 3H, OCH_3), 2.6–2.8 [m, br., 1H, 9(10)-H], 2.31 (t, 2H, 2-H), 1.79 [m, 2H, 11(8)-H], 1.62 [m, 4H, 8(9)-H, 3-H], 1.49 [m, 2H, 7(12)-H], 1.4–1.2 [m, 18H, $(\text{CH}_2)_n$], 0.89 (t, 3H, 18-H); $J_{2,3} = 7.4$ Hz, $J_{9(10),10(9)} = 11.5$ Hz, $J_{10(9),11(8)} = 5.0$ Hz, $J_{10(9),11(8a)} = 2.5$ Hz, $J_{9(10),\text{CF}_2} = 16$ Hz, $J_{17,18} = 7.1$ Hz; 2. Diastereomer: $\delta = 4.34$ [ddd, 1H, 10(9)-H], 3.67 (s, 3H, OCH_3), 2.31 (t, 2H, 2-H), 1.98–2.2 [m, br., 1H, 9(10)-H], 1.79 [m, 2H, 8(11)-H], 1.62 [m, 4H, 8(9)-H, 3-H], 1.49 [m, 2H, 7(12)-H], 1.4–1.2 [m, 18H, $(\text{CH}_2)_n$], 0.89 (t, 3H, 18-H); $J_{2,3} = 7.4$ Hz, $J_{9(10),10(9)} = 9.4$ Hz, $J_{10(9),11(8b)} = 5.0$ Hz, $J_{10(9),11(8a)} = 2.5$ Hz, $J_{17,18} = 7.1$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): (**9ba** und **10ba** sind nicht zu unterscheiden): 1. Diastereomer: $\delta = 174.2$ (s, C-1), 51.4 (s, OCH_3), 49.3 [t, C-9(10)], 35.5 [s, C-10(9)], 34.0 (s, C-2), 28.3–32.5 [10 C, $(\text{CH}_2)_n$], 26.3 [s, C-8(11)], 24.9 (s, C-3), 22.6 (s, C-17), 14.1 (s, C-18); $^2J_{\text{C,F}} = 19.2$ Hz; 2. Diastereomer: $\delta = 174.2$ (s, C-1), 51.4 (s, OCH_3), 46.1 [t, C-9(10)], 39.4 [s, C-10(9)], 34.0 (s, C-2), 28.3–32.5 [10 C, $(\text{CH}_2)_n$], 26.3 [s, C-8(11)], 24.9 (s, C-3), 22.6 (s, C-17), 14.1 (s, C-18); $^2J_{\text{C,F}} = 18.8$ Hz. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 643$ [MH^+]. – MS (70 eV): m/z (%) = 642 (0.01) [M^+], 515 (4) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 483 (6.5) [$\text{M}^+ - \text{HI} - \text{CH}_3\text{O}$], 87 (30), 74 (62) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$], 57 (64), 55 (100), 43 (98).

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{F}_9\text{I}\text{O}_2$ (642.43) Ber. C 43.0 H 5.65 Gef. C 43.16 H 5.27

10-Iod-9-perfluorhexyloctadecansäure-methylester (9bb) und 9-Iod-10-perfluorhexyloctadecansäure-methylester (10bb): Zu einer Lösung von 1.25 g (6.6 mmol) Zinn(II)-chlorid und 0.3 g (1.8 mmol) Silberacetat in 10 ml absol. Methanol werden 0.84 g (3.0 mmol) **2b** und 1.6 g (3.6 mmol) **4b** gegeben. Man erhält 0.89 g (40%) **9bb** und **10bb** als Regio- (ca. 1:1) und Diastereomerengemisch (ca. 1:1); $n_D^{25} = 1.4238$. – $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **9ba** und **10ba**. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 743$ [MH^+]. – MS (70 eV): m/z (%) = 742 (0.03) [M^+], 615 (22) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 583 (16) [$\text{M}^+ - \text{HI} - \text{CH}_3\text{O}$], 87 (26), 83 (30), 74 (60) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$], 55 (80), 43 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{F}_{13}\text{I}\text{O}_2$ (742.48) Ber. C 40.44 H 4.89 Gef. C 40.61 H 4.91

10-Iod-9-perfluoroctyloctadecansäure-methylester (9bc) und 9-Iod-10-perfluoroctyloctadecansäure-methylester (10bc): Zu einer Lösung von 7.0 g (37 mmol) Zinn(II)-chlorid und 1.8 g (11 mmol) Silberacetat in 40 ml absol. Methanol werden 5.5 g (18 mmol) **2b** und 12.3 g (23 mmol) **4c** gegeben und 7 Tage gerührt. Man erhält 4.4 g (29%) **9bc** und **10bc** als Regio- (ca. 1:1) und Diastereomerengemisch (ca. 1:1); $n_D^{25} = 1.4005$. – $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **9ba** und **10ba**. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 843$ [MH^+]. – MS (70 eV): m/z (%) = 715 (20) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 683 (20) [$\text{M}^+ - \text{HI} - \text{CH}_3\text{O}$], 87 (28), 83 (36), 74 (60) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$], 57 (86), 55 (75), 43 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{F}_{17}\text{I}\text{O}_2$ (842.46) Ber. C 38.49 H 4.31 Gef. C 38.84 H 4.00

7-Iod-6-perfluorbutyloctadecansäure-methylester (13ba) und 6-Iod-7-perfluorbutyloctadecansäure-methylester (14ba): 7.0 g (37 mmol) Zinn(II)-chlorid und 1.46 g (8.76 mmol) Silberacetat werden in 40 ml absol. Methanol gelöst und mit 4.13 g (2.8 mmol) **3a** und 6.2 g (18 mmol) **4a** umgesetzt. Man erhält **13ba** und **14ba** als Regio- (ca. 1:1) und Diastereomerengemisch (ca. 1:1) in einer Ausbeute von 2.4 g (26%); $n_D^{25} = 1.4369$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**13ba** und **14ba** sind nicht zu unterscheiden): 1. Diastereomer: $\delta = 4.44$ [m, 1H, 7(6)-H], 3.68 (s, 3H, OCH_3), 2.6–2.8 [m, br., 1H, 6(7)-H], 2.39–2.28 (m, 2H, 2-H), 1.79 [m, 2H, 8(5)-H], 1.44–1.65 [m, 6H, 3-H, 9(4)-H, 5(8)-H], 1.4–1.2 [m, 18H, $(\text{CH}_2)_n$], 0.89 (t, 3H, 18-H); $J_{17,18} = 6.8$ Hz; 2. Diastereomer: $\delta = 4.33$ [m, 1H, 7(6)-H], 3.67 (s, 3H, OCH_3), 2.39–2.28 (m, 2H, 2-H), 1.9–2.1 [m, br., 6(7)-H], 1.79 [m, 2H, 8(5)-H], 1.44–1.65 [m, 6H, 3-H, 9(4)-H, 5(8)-H], 1.4–1.2 [m, 18H, $(\text{CH}_2)_n$], 0.89 (t, 3H, 18-H); $J_{17,18} = 6.8$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (**13ba** und **14ba** sind nicht zu unterscheiden): 1. Diastereomer: $\delta = 174.2$ (s, C-1), 51.5 (s, OCH_3), 49.4 [t, C-6(7)], 35.3 [s, C-7(6)], 34.0 (s, C-2), 28.4–33.8 [9 C, $(\text{CH}_2)_n$], 26.4 (CHCF_2CH_2), 24.9 (C-3), 23.8 (CHICH_2), 22.7 (s, C-17), 14.1 (s, C-18); $^2J_{\text{C,F}} = 18.3$ Hz; 2. Diastereomer: $\delta = 174.2$ (s, C-1), 51.4 (s, OCH_3), 46.1 [t, C-6(7)], 39.5 [s, C-7(6)], 34.0 (s, C-2), 28.4–33.8 [9 C, $(\text{CH}_2)_n$], 26.4 (CHCF_2CH_2), 23.8 (s, C-3), 23.8 (CHICH_2), 22.6 (s, C-17), 14.1 (s, C-18); $^2J_{\text{C,F}} = 20$ Hz. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 643$ [MH^+]. – MS (70 eV): m/z (%) = 515 (6.5) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 483 (6.5) [$\text{M}^+ - \text{HI} - \text{CH}_3\text{O}$], 87 (22), 83 (24), 74 (54) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$], 57 (75), 55 (62), 43 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{F}_9\text{I}\text{O}_2$ (642.43) Ber. C 43.0 H 5.65 Gef. C 43.32 H 5.70

7-Iod-6-perfluorhexyloctadecansäure-methylester (13bb) und 6-Iod-7-perfluorhexyloctadecansäure-methylester (14bb): 7.0 g (36.9 mmol) Zinn(II)-chlorid und 1.5 g (9.0 mmol) Silberacetat in 40 ml absol. Methanol werden mit 5.0 g (16.9 mmol) **3a** und 9.0 g (20.2 mmol) **4b** umgesetzt. Man erhält 3.2 g (26%) **13bb** und **14bb** als Regio- (ca. 1:1) und Diastereomerengemisch (ca. 1:1); $n_D^{25} = 1.4240$. – $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **13ba** und **14ba**. – MS/CI (Isobutan): $m/z = 743$ [MH^+]. – MS (70 eV): m/z (%) = 615 (10) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 583 (10) [$\text{M}^+ - \text{HI} - \text{CH}_3\text{O}$], 83 (30), 87 (22), 74 (52) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$], 57 (96), 55 (78), 43 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{F}_{13}\text{I}\text{O}_2$ (742.43) Ber. C 40.44 H 4.89 Gef. C 40.55 H 4.73

7-Iod-6-perfluorooctadecansäure-methylester (13bc) und 6-Iod-7-perfluorooctadecansäure-methylester (14bc): Zu einer Lösung von 7.0 g (36.9 mmol) Zinn(II)-chlorid und 1.5 g (9.0 mmol) Silberacetat in 40 ml absol. Methanol werden 4.1 g (14 mmol) **3a** und 9.9 g (18 mmol) **4c** gegeben. Man erhält 3.8 g (32%) **13bc** und **14bc** als Regio- (ca. 1:1) und Diastereomergemisch (ca. 1:1); $n_D^{20} = 1.4362$. — $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **13ba** und **14ba**. — MS/CI (Isobutan): $m/z = 843$ [MH^+]. — MS (70 eV): m/z (%) = 715 (6) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 683 (5) [$\text{M}^+ - \text{HI} - \text{CH}_3\text{O}$], 87 (32), 83 (26), 74 (80) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$], 57 (74), 55 (74), 43 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{F}_{17}\text{IO}_2$ (842.46) Ber. C 38.49 H 4.31 Gef. C 38.64 H 4.10

Darstellung der Perfluoralkylalkansäure-methylester 6b, 11b, 12b, 15b und 16b. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* In einem 50-ml-Zweihalskolben mit Argoneinlaß wird der perfluoralkylierte Iodalkylester in 10 ml absol. Benzol gelöst. Im Argon-Gegenstrom werden 1.25 Äquivalente an Tri-*n*-butylstannan mit der Spritze zugegeben und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Setzt man Tris(trimethylsilyl)silan als Reduktionsmittel ein, so erhitzt man 5 h unter Rückfluß. Anschließend wird der Ansatz eingeeengt und der Rückstand in 30 ml Diethylether aufgenommen. Zu der Lösung werden einige Iodkristalle langsam unter Rühren zugegeben, bis ein Farbumschlag nach Orangerot erfolgt. Zur Abtrennung von gebildetem Tributylzinnhalogenid fügt man sechs Äquivalente Kaliumfluorid und eine Spatelspitze 18-Krone-6 hinzu und rührt weitere 5 h. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und gut mit Diethylether gewaschen (zweimal 30 ml). Die Lösung wird eingeeengt und das Produkt chromatographisch (Petrolether/Essigester, 95:5) gereinigt. Die Ester **6b** werden schließlich aus Methanol bei 0°C umkristallisiert.

12,12,13,13,14,14,15,15,15-Nonafluorpentadecansäure-methylester (6ba): 1.2 g (2.2 mmol) **5ba** und 0.73 ml (2.75 mmol) Tri-*n*-butylstannan wurden umgesetzt. Man erhält **6ba** als weißen Feststoff, der bei Raumtemperatur bereits zu schmelzen beginnt; Ausb. 0.85 g (92%), $n_D^{20} = 1.3792$, Schmp. 22.3°C (Methanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.62$ (s, 3H, OCH_3), 2.30 (t, 2H, 2-H), 2.05 (ttt, 2H, 11-H), 1.61 (tt, 2H, 3-H), 1.61 (tt, 2H, 10-H), 1.2–1.4 (m, 12H, 4–9-H); $J_{2,3} = 7.4$ Hz; $J_{3,4} = 7.1$ Hz, $J_{10,11} = 8.1$ Hz, $J_{(H,F)11,12} = 19$ Hz, $J_{(H,F)11,13} = 1$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 174.2$ (s, C-1), 51.3 (s, COOCH_3), 34.0 (s, C-2), 30.8 (t, C-11), 29.1–29.3 (6 C, C-4–9), 24.9 (s, C-3), 20.0 (s, C-10); $^2J_{\text{C,F}} = 22.2$ Hz. — MS/CI (Isobutan): $m/z = 419$ [MH^+]. — MS (70 eV): m/z (%) = 418 (1) [M^+], 387 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 375 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 143 (4), 101 (5), 87 (41) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$], 74 (100) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{F}_9\text{O}_2$ (418.34) Ber. C 45.93 H 5.54 F 40.9
Gef. C 45.61 H 5.21 F 40.7

12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-Tridecafluorheptadecansäure-methylester (6bb): Die Reduktion von 0.8 g (1.24 mmol) **5bb** mit 0.4 ml (1.51 mmol) Tri-*n*-butylstannan ergibt 0.58 g (90%) **6bb** als weißes Pulver; Schmp. 31°C (Methanol). — $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **6ba**. — MS/CI (Isobutan): $m/z = 519$ [MH^+]. — MS (70 eV): m/z (%) = 518 (20) [M^+], 487 (19) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 475 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 401 (2), 383 (2), 143 (14), 87 (100) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$], 74 (100) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{F}_{13}\text{O}_2$ (518.34) Ber. C 41.70 H 4.47 F 47.7
Gef. C 41.56 H 4.25 F 48.0

12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19-Heptadecafluornonadecansäure-methylester (6bc): Die Reduktion von 3.02 g (4.06 mmol) **5bc** mit 1.3 ml (5.1 mmol) Tri-*n*-butylstannan ergibt 1.7 g (91%) **6bc** als weißes Pulver; Schmelzbereich 47.9–51.2°C (Methanol). — $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **6ba**. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3): $\delta = -81.6$ (3 F, CF_3), -115.2 (2 F,

$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{R}$), -122.7 [6 F, $(\text{CF}_2)_3$], -123.5 (2 F), -124.3 (2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{R}$), -126.9 (2 F, CF_3CF_2). — MS/CI (Isobutan): $m/z = 619$ [MH^+]. — MS (70 eV): m/z (%) = 618 (24) [M^+], 587 (18) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 575 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 501 (1), 483 (3), 249 (2), 143 (11), 87 (100) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$], 74 (100) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{17}\text{O}_2$ (618.35) Ber. C 38.85 H 3.75 F 52.2
Gef. C 38.80 H 3.65 F 52.5

9-Perfluorbutyloctadecansäure-methylester (11ba) und 10-Perfluorbutyloctadecansäure-methylester (12ba): Die Umsetzung von 0.55 g (0.85 mmol) eines 1:1-Gemisches von **9ba** und **10ba** mit 0.3 ml (1.1 mmol) Tri-*n*-butylstannan ergibt 0.37 g (84%) eines 1:1-Gemisches von **1ba** und **12ba** als farbloses Öl; $n_D^{20} = 1.4090$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**11ba** und **12ba** sind nicht zu unterscheiden): $\delta = 3.67$ (s, 3H, OCH_3), 2.02–2.14 [m, br., 1H, 9(10)-H], 2.31 (t, 2H, 2-H), 1.62 [m, 6H, 8(9)-H, 10(11)-H, 3-H], 1.4–1.2 [m, 22H, $(\text{CH}_2)_n$], 0.89 (t, 3H, 18-H); $J_{2,3} = 7.4$ Hz, $J_{17,18} = 7.1$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (**11ba** und **12ba** sind nicht zu unterscheiden): $\delta = 174.2$ (s, C-1), 51.4 (s, OCH_3), 41.1 [t, C-9(10)], 34.1 (s, C-2), 29.1–31.8 [10 C, $(\text{CH}_2)_n$], 26.9 [s, C-8(9)], 26.9 [s, C-10(11)], 24.9 (s, C-3), 22.6 (s, C-17), 14.1 (s, C-18); $^2J_{\text{C,F}} = 19.6$ Hz. — MS/CI (Isobutan): $m/z = 517$ [MH^+]. — MS (70 eV): m/z (%) = 516 (1.5) [M^+], 485 (2.5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 473 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 143 (12), 101 (10), 97 (9), 87 (92) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$], 74 (100) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{F}_9\text{O}_2$ (516.54) Ber. C 53.48 H 7.22 F 33.1
Gef. C 52.98 H 7.37 F 32.3

9-Perfluorhexyloctadecansäure-methylester (11bb) und 10-Perfluorhexyloctadecansäure-methylester (12bb): Die Reduktion von 0.8 g (1.1 mmol) eines 1:1-Gemisches von **9bb** und **10bb** mit 0.4 ml (1.5 mmol) Tri-*n*-butylstannan ergibt 0.6 g (88%) eines 1:1-Gemisches von **11b** und **12bb** als farbloses Öl; $n_D^{20} = 1.3950$. — $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **11ba** und **12ba**. — MS/CI (Isobutan): $m/z = 617$ [MH^+]. — MS (70 eV): m/z (%) = 616 (22) [M^+], 585 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 573 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 143 (22), 101 (19), 97 (26) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{CO}^+$], 87 (100) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$], 74 (100) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{F}_{13}\text{O}_2$ (616.54) Ber. C 48.70 H 6.05 F 40.06
Gef. C 48.87 H 5.86 F 40.0

9-Perfluorooctadecansäure-methylester (11bc) und 10-Perfluorooctadecansäure-methylester (12bc): Die Reduktion von 3.0 g (3.6 mmol) eines 1:1-Gemisches von **9bc** und **10bc** mit 1.2 ml (4.5 mmol) Tri-*n*-butylstannan ergibt 2.3 g (89%) eines 1:1-Gemisches von **11bc** und **12bc** als farbloses Öl; $n_D^{20} = 1.3912$. — $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ entsprechen denen von **11ba** und **12ba**. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3): $\delta = -81.3$ (3 F, CF_3), -114.2 (2 F, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{R}$), -121.0 (2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{R}$), -122.4 [6 F, $(\text{CF}_2)_3$], -123.2 (2 F), -126.6 (2 F, CF_3CF_2). — MS/CI (Isobutan): $m/z = 717$ [MH^+]. — MS (70 eV): m/z (%) = 716 (6) [M^+], 685 (3.5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 673 (2.5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 143 (24), 101 (14), 97 (42) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}^+$], 87 (100) [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$], 74 (100) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{F}_{17}\text{O}_2$ (716.57) Ber. C 45.25 H 5.20 F 45.1
Gef. C 45.17 H 4.93 F 44.6

6-Perfluorbutyloctadecansäure-methylester (15ba) und 7-Perfluorbutyloctadecansäure-methylester (16ba): Die Umsetzung von 2.0 g (3.1 mmol) eines 1:1-Gemisches von **13ba** und **14ba** mit 1.0 ml (3.9 mmol) Tri-*n*-butylstannan ergibt 1.39 g (87%) eines 1:1-Gemisches von **15ba** und **16ba** als farbloses Öl; $n_D^{20} = 1.3894$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (**15ba** und **16ba** sind an 2-H zu unterscheiden): $\delta = 3.67$ (s, 3H, OCH_3), 2.33/2.30 (t, 2H, 2-H), 2.25–2.05 [m, br., 1H, 6(7)-H], 1.62 [m, 6H, 7(8)-H, 5(6)-H, 3-H], 1.4–1.2 [m, 22H, $(\text{CH}_2)_n$], 0.89 (t, 3H, 18-H); $J_{2,3} = 7.4$ Hz, $J_{17,18} = 6.8$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (**15ba** und **16ba** sind zu unterscheiden): $\delta = 174.1/174.0$

- [5] J. Greiner, A. Manfredi, J. G. Riess, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 247.
- [6] A. Ghosez, B. Giese, H. Zipse in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1989**, Bd. E 19a, C-Radikale (Hrsg.: M. Regitz, B. Giese), S. 1091.
- [7] C. Walling, E. S. Huyser, *Org. React.* **1963**, *13*, 91.
- [8] H. Dürr in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1975**, Bd. IV/5a, Photochemie (Hrsg.: E. Müller), S. 628.
- [9] Q.-Y. Chen, Z.-M. Qiu, Z.-Y. Yang, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *36*, 149.
- [10] Q.-Y. Chen, Y.-B. He, Z.-Y. Yang, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *34*, 255.
- [11] Q.-Y. Chen, Z.-Y. Yang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 497.
- [12] Q.-Y. Chen, Z.-Y. Yang, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *28*, 399.
- [13] Q.-Y. Chen, Z.-Y. Yang, *J. Fluorine Chem.* **1988**, *39*, 217.
- [14] K. von Werner, *J. Fluorine Chem.* **1983**, *28*, 229.
- [15] C.-M. Hu, Y.-L. Qiu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4001.
- [16] P. Calas, C. Amatore, L. Gomez, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *49*, 247; M. Medebielle, J. Pinson, J.-M. Saveant, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1279.
- [17] X. Lu, S. Ma, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5129; S. Ma, X. Lu, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 357.
- [18] K. Miura, M. Taniguchi, K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6391.
- [19] T. Ishihara, M. Kuroboshi, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1611.
- [20] N. O. Brace, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4491.
- [21] A. E. Feiring, EPA 85115132.4 (29. Nov. 1985); *Chem. Abstr.* **1987**, *106*, P17597; A. E. Feiring, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3269.
- [22] H. J. Schäfer, persönliche Mitteilung.
- [23] A. Milius, J. Greiner, J. G. Riess, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 337.
- [24] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobebelein, J. Falbe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 41; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 41.

[205/91]