

## 含弗素有機 Carbonyl 化合物의 Knoevenagel 反應에 關한 研究\*

金 裕 善\*\*

(1963. 3. 5 受理)

### A Study on the Knoevenagel Reaction of Fluorinated Carbonyl Compounds

By You Sun Kim

Atomic Energy Research Institute, Korea

The Knoevenagel reaction of fluorinated carbonyl compounds, 1,1,1,-trifluoro-propanone-2, heptafluorobutyraldehyde, 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetrafluoro-acetone, tetradecafluoro-heptanone-4 and 2,2,2-trifluoroacetophenone yielded fluorinated  $\beta,\beta$ -dialkyl- $\beta$ -hydroxy acids. Dehydration of the acids do not give the olefinic acid in the case of the perfluorinated system and gave a lactone. From the consideration of electronic and steric effects a mechanistic path of the reaction via a carbanion intermediate was proposed for the reaction. Preparation of related derivatives are also described.

#### 序 言

含弗素有機 carbonyl 化合物의 Knoevenagel 反應에 關하여서는 Walborsky 等<sup>1)</sup>이 trifluoroacetone 과 malonic acid 間의 反應을 研究한 바 있으나 簡單한 反應機構를 提議하였을 뿐이며 詳細한 研究는 되어 있지 않다. 含弗素有機不饱和酸의 合成에 關하여서는 從來 Reformasky 反應에서 얻은  $\beta$ -hydroxy ester의 脱水及 水解(hydrolysis)에 依하였으나 그 收率이 작으며 化合物에 따라서는 反應이 잘 일어나지 않는다. 本 研究에서는 여리種類의 含弗素化合物을 取扱하여 反應條件를 檢討하였고 앞서 提議한 反應機構와는 다른 內容의 反應過程을 考察하고 關聯된 誘導體를 合成하여 機構의 內容을 證明하였으며 含弗素  $\beta$ -hydroxy 酸及 ester의 脱水反應의 여리가지 過程을 宛明하였다.

#### 結果 및 討 議

含弗素有機 carbonyl 化合物의 Knoevenagel 型反應에 對하여 一般的인 反應性이 있음은 Table 1에 表示한 結果에서 보듯이 明白하다.  $\beta$ -hydroxy 酸의 收率은 一般的으로 높았으며 trifluoroacetone 과 같은 化合物에서는 壓力を 높이면 收率이 83%까지 올라갔다.  $\beta$ -hydroxy 酸의 esterification에 있어서는 滿足할 만한 收率을 얻었으나 이 ester은 脱水反應을 잘 일으키지 못하였다.

\* 本論文은 그中一部가 J. Am. Chem. Soc., 84, 3154 (1962)에 掲載되어 있음

\*\* 原子力研究所 化學研究室

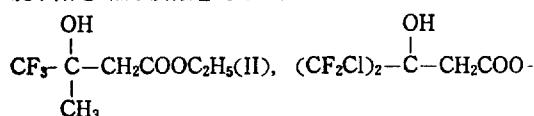
Table 1  
Pyridine 及 piperidine 存在下에서의 含弗素 aldehyde 及 ketone 과 malonic acid의 Knoevenagel 総合反應

|                               | Temp.°C  | Yield | Yield(b) |
|-------------------------------|----------|-------|----------|
|                               |          | Acid% | Ester%   |
| 1,1,1,-trifluoro propanone-2  | 70-80    | 73.0  | 84.0     |
| 1,3,-dichloro-1,1,3,3,-tetra- | (c)(d)   |       |          |
| fluoroacetone                 | 80-90    | 63.3  | 79.6     |
| Tetradecafluoroheptanone-4    | 74-75(c) | 61.0  | 79.0     |
| 2,2,2-trifluoro-acetophenone  | 150-154  | 59.0  |          |
| Trifluoroacetaldehyde         | 70-80    | 70.0  | 81.0     |

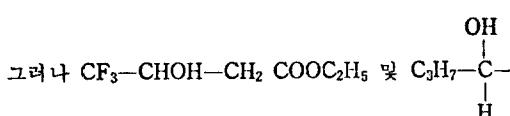
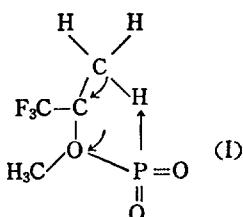
Remarks. (a) Reaction time 38 hours. (b) Based on acids (c) Walborsky et al.<sup>1)</sup> reported a yield of 75%. (d) The yield could be increased to 83% when the reaction was carried out under pressure. (e) In another experiment heating was continued, but without yield increase.

Perfluorinated hydroxy 化合物이 脱水反應에 對하여 不活潑은 잘 알려져 있는 事實이며 普通 誘導電子効果(electron withdrawing inductive effect) 及 立體効果(steric effect)에 依하여 說明되고 있다. 例外로서 三級 alcohol인  $\text{CF}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2$ 은 脱水反應이 잘 일어나<sup>2)</sup> 이 現象은 分子內水素結合에 依하여 反應이 促進된다고 生覺되고 있다. 이리한 分子內水素結合이 弱한 二級 alcohol에 있어서는 脱水가 잘 일어나지 못한다. 本 研究에서 取扱하는  $\beta$ -hydroxy ester( $\text{Rf-CH}^+-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{R}$ )

$C_2H_5$ )에 있어서는 誘發 carbonium ion(incipient carbonium ion)의生成이 炭素-酸素間의 結合力에 依하여 抑制되고 있으나 共鳴에 依하여 誘生  $\alpha,\beta$ -二重結合 (ensuing  $\alpha,\beta$ -double bond)이 安定되어 있음으로 結合力에 依한 抑制가 一部 弱化되고 있으며 더 나가서 後述하는 여러 가지 要因이 fluorocrotonate 生成에 寄與된다고 生覺된다. 脱水反應이 이와 같은 論點을 가졌음으로 比較的 높은 收率과 確固한 結果를 나타내는 脱水劑인 無水磷酸을 使用하여



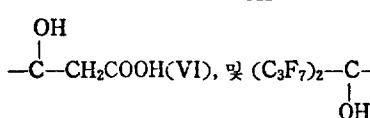
$C_2H_5$ (III), 및  $(C_3F_7)_2-C-CH_2COOC_2H_5$ (IV)의 脱水反應을 檢討하였다.



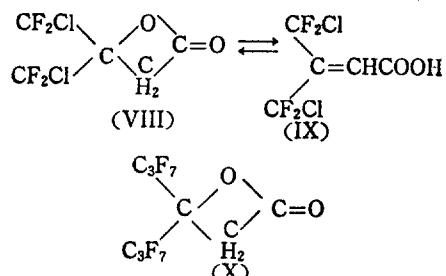
$CH_2COOC_2H_5$ 은 室溫에서 無水磷酸에 依하여 80%의 收率로 不飽和 ester 가 生成하지만 perfluoro-alkyl 基가 한 個 더 붙은 (III)과 (IV)는 脱水가 잘 일어나지 않는다. (IV)를 脱水하는 다른 方法으로서 五氟化磷을 使用하여 보았으나 反應物을 混合하였을 때 HCl gas의 發生이 없었으며 反應物을 加水分解한 結果 出發物質만이 回收되었다. 炭素-酸素間의 結合을 強化하는 誘電子效果에 依하여 앞서 말한 結果가 일어난다고 生覺되나 無水磷酸에 依한 反應이 되지 않는 것으로 보아서 (II) 및 (V)의 無反應性은 主로 hydroxyl group 을 隣接基가 shielding 한 것에 依한 것이다. Knoevenagel 反應에서 生成한 合弗素有機 hydroxy acid 的 脱水反應은 여러 가지 結果를 나타내 주었다.



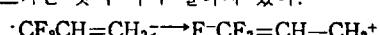
使用한 酸類는  $CF_3-C-CH_2COOH$ (V),  $(CF_2Cl)_2-C-CH_2COOH$ (VI), 및  $(C_3F_7)_2-C-CH_2COOH$ (VII)



이 있다. (V)는 脱水反應이 잘되어 該當하는 不饱和酸(V-I)을 78%의 收率로 生成하였으나 反應을 일으키기에는 加熱이 必要하였다.<sup>11</sup> (VI)은 強한 反應條件下에서 lactone(VIII)과 不饱和酸 (IX)의 平衡混合物 (equilibrium mixture)을 生成하였다. 生成物의 成分은 赤外線分光分析과 gas chromatography에 依하여 確認하였다. 한便(VII)은  $\alpha,\alpha$ -di-(heptafluoro propyl)  $\beta$ -propiolactone(X) 만을 生成하였고 不饱和物을 生成하지 않았다.

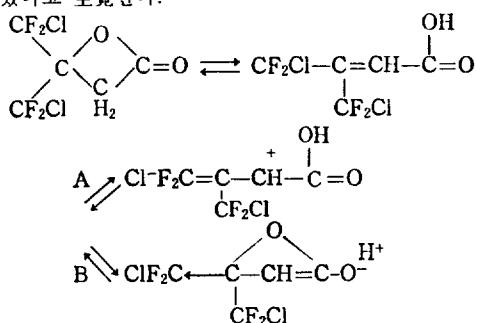


即 hydroxy ester 가 反應性이 없는것에서도 該當하는 hydroxy acid은 無水磷酸에 依하여 carboxyl group와 phosphate 를 만들고 繼續 加熱하면 热分解에 依하여 lactone인 (VIII)과 (IX)을 生成하였다. (VIII)이 (IX)와 平衡을 이루고 있으나 (X)는 같은 型式의 平衡을 이루지 못한다는 事實에 對하여서는 疑問이 生起된다. Perfluoroalkyl chain의 길이를  $CF_3$ -부터  $C_2F_5$ -로 增加하여도 隣接한 反應中心에 對한 誘電子效果가 그리 크게 增加되지는 않는다는 事實은 이미 잘 알려져 있으며 例하자면  $CF_3COOH$ 의 ionization 恒數는  $C_3F_7COOH$ 의 그것과 거이 같다. 더구나 perfluoro-alkyl group을 한 個 더附加한 境遇에도 誘電子效果는若干 增加될 뿐이다.<sup>5</sup> ( $K_{15}^{\circ} C_3F_7CHOHC_3H_7 = 4.3 \times 10^{-12}$ ,  $(C_3F_7)CHOH = 2.2 \times 10^{-11}$ ) 따라서 methyl, trifluoro methyl group, di-(chloro difluoro methyl)置換基가 酸基에 隣接한 化合物中의 炭素-酸素間의 結合이 잘 開裂된다는 事實을 di-(perfluoro-propyl) 基로置換된 化合物이 잘 反應되지 않는다는 것과 比較하여 볼때 그 差異를 單只 誘電子效果만으로서는 說明할 수 없다. 文獻에 依하면 二重結合과 隣接한 poly-fluoromethyl group가 다음과 같은 hyperconjugation을 일으키는 것이 이미 알려져 있다.



例하자면 3,3,3-trifluoro propene은 ethoxide ion과 反應하여 主로  $EtO-CF_2-CH=CH_2$ <sup>6)</sup>의 allylic置換化合物를 만들며 Robert 等은 trifluoro methyl benzoic acid의 ionizatin constant를 測定함으로서 같은 型式

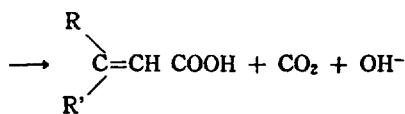
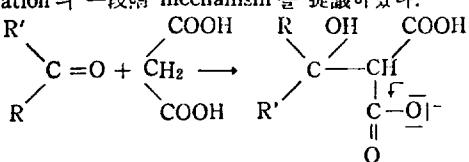
의 ring 共鳴現象이 일어남을 確認하였다. 即 二重結合으로부터의 強한 誘電子效果가 halogen 原子의 polarization 을 도와줘서 이러한 現象을 일으키게 된다고 生覺할수 있다. 故로  $\text{CF}_2\text{Cl}$ -group 인 境遇에는 chlorine 原子가 가진 polarizability에 依하여 이러한 hyperconjugation 이 더 잘 일어나게 될 것이다. 이와같은 理由에 依하여서 共鳴效果(A)가 論議對象인  $\text{CF}_2\text{Cl}$ -置換化合物에 있어서 많은 寄與를 하고 있으며 Rf基의 誘電子效果와 共鳴에 依한  $-\text{COOH}$  基의 極化誘電子效果(B)을 合친것 보다 커서 炭素-酸素間의 結合의 開裂을 돋고 있다고 生覺된다.



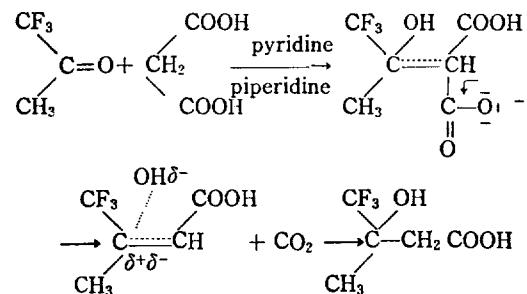
Perfluoro propyl 基가 2個 置換된 system 에서는 이러한 hyperconjugation이 일어 날수 없으며 따라서 誘電子及 共鳴誘電子效果가 더 優勢하여 lactone 만이生成한것이다. 弗素가 含有되지 않은  $\beta$ -propiolactone 은 alkyl oxygen 及 acyl oxygen 開裂이 일어나는데 反하여 perfluoroalkyl group 가 두개 붙은 lactone (X)은 主로 acyl oxygen fission이 일어난다. 即 (X)을 酸存在下에 alcohol과 作用시킨  $\beta$ -hydroxy-ester 을 生成하고 base in hydrazine hydrate을 作用시킨 acid hydrazide가 生成한다. 平衡混合物(VIII $\rightleftharpoons$ IX)及  $\text{CF}_3-\text{C}=\text{CHCOOH}$ (V)은 esterification을 잘 이르

어서 定量的으로 olefinic ester(XI)及 (XII)을 生成한다. 따라서 이와같은 方式은 含弗素有機不饱和酸을 合成하는데 有効한 方式임이 證明되었다.

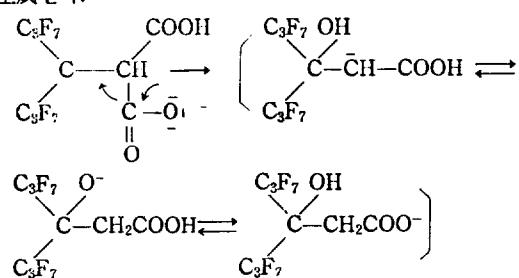
最後로 (V)및 (VII)이 脱水反應을 일으키지 못한다는 事實을 考察하면 Knoevenagel 反應自體의 反應機構에 對하여서 再評價할 必要가 있다. 弗素가 含有되지 않은 化合物의 Knoevenagel 反應에 對하여서는 2種의 反應機構가 提議되어 있으며 각各 支持받고 있는 點이 있다. Corey 等은 decarboxylative hydroxyl elimination의 一段階 mechanism을 提議하였다.

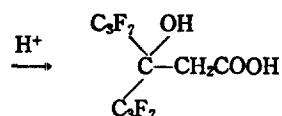


Patri, Edlitz-pfefferman 및 Ronznere<sup>11)</sup>은 한便 反應速度論的研究에 依하여 hydroxyl elimination process가 decarboxylation 보다 앞선다고 結論지었다. Walborsky 等은 普通化合物의 反應에서 不飽和酸이 生成함에 反하여 含弗素化合物에서  $\beta$ -hydroxy acid가 生成하는 事實을 說明함에 있어 Corey 等의 一段階反應機構를 利用하였으며 그 內容도 若干 變型하였다.



Walborsky 等은 hydroxyl group 와 誘生 olefine 과의 사이에 弱한 ion pair가 生成하며 이것이 다음段階에 崩壊하여 酸을 만든다고 하였으며 hydroxyl ion이 非可逆적으로 塩素 chain 으로부터 一時分離한 反應中間體가 된다는 것을  $\gamma,\gamma,\gamma$ -trifluoro crotonic acid가 crotonic acid 보다 反應性이 強한 事實과 關聯시켜 說明하였다. 그러나 앞서 論議하여 온바와 같이 di-(perfluoro-propyl)置換化合物에서는 脱水反應이 잘 일어나지 않고 lactone이 生成하여  $\text{CF}_2\text{Cl}$ -group가 있는 化合物에서는 平衡混合物이 生成하는 것을 考察하면 이러한 弱한 ion pair가 di-(perfluoro-propyl)置換誘導體에서 反應中間體도 存在한다는 것은 不可能하다. 따라서 앞서 提議한 反應機構와 代置할 수 있는 反應機構를 提議하는 바이다. 即 decarboxylative hydroxyl elimination은 上記한 諸效果에 依하여서 阻止되며 炭素-酸素結合으로부터의 強한 誘電效果에 依하여 decarboxylation後에 生成하는 것은 anion이다. 이 anion은 다음過程의 加水分解에 依하여  $\beta$ -hydroxy acid을 生成한다.





結論으로 본研究에 依하여 含弗素有機 carbonyl 化合物의 Knoevenagel 反應이 從來 提議되었던 ion pair 過程과는 다른 carbanion 過程을 가짐을 提議하였으며 含弗素有機不飽和酸의 合成에 있어서는 Knoevenagel 反應이 Reformasky 反應보다 더 簡單하고 좋은 收率을 나타내주었으나 perfluoro 化合物 特히 di-(perfluoro 化合物에서는 新化合物인 lactone 이 生成함을 알았다

### 實驗

#### 出發物質

\* 1,1,1,-trifluoropropanone-2을 Swarts<sup>12)</sup> 가 報告한 方法으로 合成하였다.

\* Tetradecafluoro heptanone-4을 Hauptschein<sup>13)</sup> 가 報告한 方法으로 合成하였다.

\* 1,3,-dichloro-1, 1, 3, 3, -tetrafluoroacetone을 Allied Chemical Co.로부터 購入하여 精溜後 使用하

었다.

\* Trifluoro acetaldehyde 은 Pierce 及 Kane<sup>14)</sup> 報告한 方法을 使用하였다.

\* 3-methyl-4,4,4,-trifluoro crotonic acid 은 Walborsky, Baum 及 Loncrini<sup>15)</sup> 의 方法으로 合成하였다.

\* Ethyl 4,4,4,-trifluoro crotonate 을 McBee, Pierce 及 Smith<sup>16)</sup> 的 方法을 使用하여 合成하였다.

收率과 生成物의 物理恒數를 Table 2에 綜合하여 記載하였다.

Malonic acid 와 含弗素 aldehyde 및 Ketone의 缩合

1,1,1,-trifluoro propanone-3와 malonic acid 間의 反應을 例로 들어 記載한다.

Malonic acid(260g, 2.5mole), 5ml piperidine 及 500 ml의 pyridine 을 冷却器 搅拌器 及 glass sintered gas 導入管을 裝置한 2/入三口 flask에 담고 搅拌及 加熱하여 溶液을 만든다. gas 導入管을 通하여 280 g (2.5mole)의 trifluoro acetone 을 溶液中에 搅拌하면

Table 2  
Yields and Physical properties of Fluorinated Knoevenagel Reaction Products and Derivatives.

| Compound.  | Yield             | B.P.<br>°C/mm.       | M.P. °C<br>$n_D^{20}$ | C<br>Calc.          | H<br>Found. | F<br>Calc. | F<br>Found.        |
|--|-------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|-------------|------------|--------------------|
| $\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$  | 70                |                      | 78-9 <sup>a</sup>     |                     |             |            |                    |
| $\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$                            | 80                | 81-3/15              |                       | 1.3742 <sup>b</sup> |             |            |                    |
| $\text{CF}_3\text{C(CH}_3\text{)}\text{OHCH}_2\text{COOH}$<br>(V)              | 73 <sup>c,d</sup> | 103-4/7 <sup>e</sup> | 32 <sup>e,f</sup>     |                     |             |            |                    |
| $\text{CF}_3\text{C(CH}_3\text{)}\text{OHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$<br>(II) | 84                | 69-70/15             |                       | 1.3789              | 42.00       | 41.89      | 5.00               |
| $\text{CF}_3\text{C(CH}_3\text{)}\text{OHCH}_2\text{CONHNH}_2$                 |                   |                      | 131-2                 |                     | 32.26       | 32.14      | 4.84               |
| $\text{CF}_3\text{C(CH}_3\text{)}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$<br>(XI)           | 70                | 129-30               |                       | 1.3741              | 46.16       | 46.42      | 4.98               |
| $\text{CF}_3\text{C(CH}_3\text{)}=\text{CHCOOCH}_3$                            | 48                | 110-1                |                       | 1.3717              | 42.86       | 42.90      | 4.16               |
| $\text{CF}_3\text{C(C}_6\text{H}_5\text{)}\text{OH CH}_2\text{COOH}$           | 59                |                      | 133-4 <sup>e</sup>    |                     | 51.28       | 51.41      | 3.85               |
| $\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{COH CH}_2\text{COOH}$<br>(VI)                    | 69                | 106-7 <sup>e</sup>   |                       |                     | 23.17       | 23.04      | 1.54               |
| $\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{COH CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$<br>(II)        | 80                | 91-2/24              |                       | 1.4050              | 28.92       | 29.19      | 2.79               |
| $\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{C=CH COOC}_2\text{H}_5$<br>(XII)                 | 72                | 56-7/2               |                       | 1.4031              | 31.23       | 31.48      | 2.23               |
| $\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$<br>(VII)                   | 61                |                      | 103-4 <sup>e</sup>    |                     | 25.25       | 25.31      | 0.94               |
| $\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{CHOHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$<br>(VIII)      | 79                | 65-6/3               |                       | 1.3351 <sup>f</sup> |             |            |                    |
| $\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COO}-)$<br>(X)               | 46                | 65-6/3               |                       | 1.3157              | 26.47       | 26.40      | 0.49               |
| $\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{COH CH}_2\text{CONHNH}_2$                        | 95                |                      |                       |                     | 24.54       | 24.56      | 1.33               |
|  |                   |                      |                       |                     | 1.37        | 1.33       | 60.45              |
|  |                   |                      |                       |                     |             |            | 60.11 <sup>k</sup> |

註 a. McBee, Pierce 及 Smith (3) M.P. 79~90°로 報함; b. 同上 (3) b.pt. 81~3°/15mm, M.P. 25.5°,  $n_D^{20}$  1.3720; c. Walborsky, Baum and Loncrini (1)은 收率 75%, b.pt. 75~6°/2mm, M.P. 30°로 報함; d. 다른 條件은 略이하고 壓力を 增加시켜 反應시켰드니 收率이 83%로 增加함; e. Petroleum ether로부터 再結晶함 (60~70°); f. %N calc. 15.05, found 15.22; g. %Cl calc. 27.41, found 27.01; h. %Cl calc. 24.74 found, 24.50; i. %Cl calc. 27.14, found 26.91; j. McBee, Pierce and Christman J. Am. Chem. Soc., 77 1581 (1955) b.pt. 65~6/3 mm,  $n_D^{20}$  1.3348; k. %N calc. 6.36, found 6.70

서 4시간에 걸쳐 溶入한다. 다음 反應混合物을 12시간 더攪拌하고 4시간에 걸쳐 加熱逆流시킨 다음 減壓下에서 pyridine을 溶去한다. Pyridine을 溶去한 後 殘滓를 50% 黃酸으로 酸化하고 水溶液을 ether로 抽出한다. Ether 抽出液을 無水黃酸 소-대로 乾燥시키고 溶媒을 溶去한 後 殘滓를 分溜塔을 通하여 減壓下에 蒸溜하면 314g(73.0%)의  $\beta$ -hydroxy acid(b.pt. 102~3°/7mm)을 얻는다. 이렇게해서 얻은 粗生成物은 放置하면 固化함으로 이것을 benzene 으로부터 再結晶한다(註: trifluoro acetaldehyde 의 反應에서는 反應初期에 重合을 일으키나 加熱에 依하여 끈 解重合된다.

#### 에스텔化 反應

標準方式  $\beta$ -hydroxy acid(0.5mol), 200ml의 無水 alcohol(또는 methanal)及 5g의 濃黃酸을 室溫에서 24시간攪拌하고 4시간에 걸쳐 加熱逆流한다. 다음 反應物中에서 有機層을 分離하고 水溶液層을 ether로 數回 抽出한 다음 抽出液을 앞서 分離한 有機層과 合친다. 이 ether液을 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液으로 2回, 蒸溜水로 1回 각各 洗滌한 다음 無水 magnesium sulfate로 乾燥한다. 溶媒을 除去한 後 殘滓를 分溜管을 通하여 蒸溜하면 ester을 得한다. ester을 確認하기 为하여 誘導體로서 acid hydrazide을 만들었다. 即 ester와 100% hydrazine hydrate의 等分子混合物을 20分間 水蒸氣浴上에서 加熱하고 다음에 5ml의 無水 Alcohol을 加한 後 30分間 加熱逆流시킨다. 反應物을 濃縮하고 chloroform 으로부터 再結晶시키면 純粹한 hydrazide을 얻는다.

#### Ethyl 3-methyl-4, 4, 4-trifluoro crotonate(XI)

A. (II)(40.2g, 0.2mole)와 無水磷酸(28.2g, 0.2mole)의 混合物을 6時間에 걸쳐 100°~200°C 사이에서 加熱한 後 시료狀의 反應物을 蒸溜하면 17.2g의 (II), 3.1g 粗(XI)(b.pt. 120~5°), 及 타-르 狀殘滓을 얻는다. 溶媒을 使用하여 收率을 增加하고자 하였으나 成功되지 못하였다. (溶媒: ether, dibutyl ether及 methyl carbinal)

B. 500ml의 三口 flask에 154g(1.0mole)의 3-methyl-4, 4, 4-trifluoro crotonic acid와 5.0mole의 無水 ethyl alcohol을 담고 側枝滴下漏斗로부터 98g의 濃黃酸을 3時間에 걸쳐서 滴下한다. 이때 反應液을 잘攪拌한다. 酸을 滴下하는 동안에는 flask를 얼음을 水浴을 써서 冷却하고 酸을 加한 後에는 反應液を 室溫에서 24時間攪拌하고 4시간에 걸쳐 加熱逆流시킨다. 다음 反應液으로부터 有機層을 分離하고 水溶液層을 ether을 使用하여 數回 抽出한다. ether 抽出液을 앞서 分離한 有機層과 合친 溶液을 5% 炭酸소다 溶液으로 2回, 蒸溜水로 1회 각各 洗滌한 後 無水黃酸마그네슘을

使用하여 乾燥시킨다. 다음 ether을 除去하고 殘滓를 分溜하면 (XI)을 得한다.

#### 3-chloro difluoromethyl-3-hydroxy-4-chloro-4-difluoro butyric acid(VI)와 無水磷酸과의 反應

100ml의 丸底 flask에 逆流冷却器를 裝置하고 25.6g(0.1mole)의 (VI), 及 7g(0.05mole)의 無水磷酸을 담고 180~90°에서 14時間 加熱한다. Flask로부터 直接 蒸溜하면 15.8g의 溶分(VIII-IX)을 얻는다(b.pt 168~70°, n<sup>20</sup> 1.4089). 生成物의 赤外線分光 spectra에는 5.38, 5.40, 5.60, 5.75에 각각 peak를 얻었다. Gas chromatography을 하여본 結果 亦是 2個의 peak가 確實히 나타났다.

#### $\alpha, \alpha$ -di-(heptafluoropropyl)- $\beta$ -propiolactone(X)

42.0g(0.1mole)(VII), 7g(0.05mole)의 無水磷酸을 잘攪拌하면서 130~40°에서 12시간 加熱한다. 減壓下에서 蒸溜하면 (X)을 得한다. 4.08g(0.01 mole)(X) 및 4g의 100% hydrazine hydrate을 水蒸氣浴上에서 20分間 加熱한 後 5ml의 無水 alcohol을 加한다 30分間 繼續逆流시키고 alcohol을 蒸發하고 2日間 冷却시킨 後 chloroform 으로부터 再結晶시키면 固體 hydrazide를 得한다.

#### Ethyl 3-chloro fluoro-methyl-4-difluoro-4-chloro crotonate(XI)

96g(0.4mole)의 (VIII-IX)混合物, 184g의 無水 ethanol及 39.2g의 濃黃酸을 混合하고 ethyl 3-methyl-4, 4, 4-trifluoro crotonate을 만드는 (B)方式에 依하여 反應시킨다. 反應物을 spinning band 分溜管을 通하여 蒸溜하면 純粹한 (XI)을 得한다.

附記: 本研究를 指導하여주신 美國 Purdue 大學校 Drs. E.T. McBee, L. Belahalv, 及 H.P. Braendlin에게 謝意를 表하는 바입니다.

#### 引用文獻

- 1) H.M. Walborsky, M. Baum, D.F. Loncrini, *J.A.m. Chem. Soc.*, **77**, 3637(1955)
- 2) F. Swarts, *Bull. Soc. Acad. Roy. Belg.*, **13**, 173 (1927)
- 3) E.T. McBee, O.R. Pierce, D.D. Smith *ibid.*, **76**, 3722, 3725 (1954)
- 4) E.T. McBee, C.W. Robert, G. Wilson, Jr. *ibid.*, **79**, 2323 (1957)
- 5) A.L. Henne, W.C. Francis, *ibid.*, **75**, 991 (1953)
- 6) J.D. Roberts, R.L. Webb, E.A. Mc Elhill, *ibid.*, **72**, 408 (1950)
- 7) A.L. Henne, S. Kaye, *ibid.*, **73**, 3369 (1950)
- 8) F.A. Long, M. Purchase, *ibid.*, **72**, 3267 (1950)
- 9) A.R. Olson, R.L. Miller, *ibid.*, **60**, 2687 (1938)
- 10) E.J. Corey, *ibid.*, **74**, 5897 (1952)

- 11) S. Patai, J. Edlitz-Pfeffermann, Z. Rozner, *ibid.*, **76**, 3446 (1954)  
12) F. Swarts, *Bull. Soc. Acad. Belg.*, **8**, 343 (1922)      13) H.M. Hauptsein, R.A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4930 (1950)  
14) O.R.Pierce, T. Kane, *ibid.*, **76**, 300 (1954)