

INHALTSVERZEICHNIS

1	KURZZUSAMMENFASSUNG	1
2	EINLEITUNG	3
2.1	Die fabelhafte Welt der Organofluorchemie	3
2.2	Die Perfluoralkylgruppe	6
2.2.1	Nukleophile Perfluoralkylierung.....	8
2.2.2	Elektrophile Perfluoralkylierung.....	12
2.2.3	Radikalische Perfluoralkylierung.....	15
3	ZIEL DER ARBEIT	19
4	HAUPTTEIL	21
4.1	Entwicklung neuer Methoden zur direkten Perfluoralkylierung von aromatischen Substraten	21
4.1.1	Aufbau von aromatischen Triazenen als vielseitig einsetzbare Substrate in der organischen Chemie	21
4.1.2	Umwandlung der Triazengruppe in eine Perfluoralkylgruppe: Triazene als geschützte Diazoniumsalze	25
4.1.3	Die Triazengruppe als <i>ortho</i> -dirigierende Gruppe	33
4.1.3.1	Silber-vermittelte Trifluormethylierung aromatischer Triazene.....	33
4.1.3.2	Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Silber-vermittelten Trifluormethylierung aromatischer Triazene	38
4.1.3.3	Silber-vermittelte Perfluoralkylierung aromatischer Triazene	48
4.1.4	Hochfluorierte Olefine als Perfluoralkylquelle für die Silber-vermittelte Perfluoralkylierung von aromatischen Substraten	55
4.1.5	Synthese neuer aromatischer perfluoralkylierter Bausteine durch Umwandlung der Triazengruppe in verschiedene funktionelle Gruppen	61
4.1.5.1	Direkte Umwandlungsmöglichkeiten der Triazengruppe.....	62

4.1.5.1	Anwendung der Silber-vermittelten Perfluoralkylierung aromatischer Triazene in der Synthese von Flurbiperfluorprofen	64
4.2	Entwicklung neuer Methoden zur direkten Perfluoralkylierung von olefinischen Substraten	67
4.2.1	Anwendungsbereich von Trifluormethylolefinen	67
4.2.2	Direkte Perfluoralkylierung halogenerter Olefine.....	68
4.2.2.1	Synthese halogenerter Olefine	68
4.2.2.2	Kupfer-vermittelte Trifluormethylierung halogenerter Olefine.....	71
4.2.3	Klassische Synthese von Trifluormethylolefinen durch eine modifizierte JULIA-KOCIENSKI-Olefinierung	76
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	85
5.1	Entwicklung neuer Methoden zur Perfluoralkylierung aromatischer Systeme	85
5.2	Entwicklung neuer Methoden zur Perfluoralkylierung olefinischer Systeme	87
6	AUSBLICK	89
7	EXPERIMENTELLER TEIL.....	91
7.1	Präparatives Arbeiten	91
7.2	Lösungsmittel und Chemikalien	91
7.3	Produktreinigung	92
7.4	Analytik	92
7.5	Synthese und Analytik der Verbindungen.....	94
7.5.1	Synthese der aromatischen Triazene	94
7.5.2	Substitution der Triazen-Gruppe	108
7.5.2.1	Trifluormethylierung.....	108
7.5.2.2	Pentafluorethylierung.....	112
7.5.2.3	Ethoxycarbonyldifluormethylierung.....	114
7.5.3	Trifluormethylierung aromatischer Triazene	116
7.5.4	Pentafluorethylierung aromatischer Triazene	126

7.5.5	Heptafluorpropylierung aromatischer Triazene	132
7.5.6	Ethoxycarbonyldifluormethylierung aromatischer Triazene	138
7.5.7	Methoxycarbonyltetrafluorethylierung aromatischer Triazene.....	146
7.5.8	Methoxycarbonyltetrafluorethylierung von Anisolen	158
7.5.9	Sonstiges.....	161
7.5.9	Umwandlungen von fluorierten Triazenen	162
7.5.9.1	Umwandlungen von aromatischen trifluormethylierten Triazenen	162
7.5.9.2	Umwandlungen von aromatischen pentafluorethylierten Triazenen	164
7.5.9.3	Umwandlungen von aromatischen methoxycarbonyltetrafluorethylierten Triazenen	166
7.5.9.4	Synthese von Flurbiperfluorprofen (190)	169
7.5.10	Trifluormethylierung halogener Olefine	170
7.5.10.1	Synthese der halogenierten Olefine	170
7.5.10.2	Trifluormethylierung bromierter Olefine.....	177
7.5.10.3	Trifluormethylierung iodierter Olefine	180
7.5.11	Synthese von Trifluormethylolefinen <i>via</i> JULIA-KOCIENSKI-Olefinierung.....	182
7.5.11.1	Synthese eines α -trifluormethylierten Sulfons	182
7.5.11.2	Trifluormethylierung von Aldehyden	184
7.5.11.3	Synthese eines α -trifluormethylierten- α -chlorierten Sulfons.....	193
7.6	Kristallographische Daten	195
7.6.1	(<i>E</i>)-1-(4-Iod-2,6-bis(trifluormethyl)phenyl)-3,3-diisopropyltriaz-1-en (141a)	195
7.6.2	(<i>E</i>)-1-(4-Iod-2,6-bis(ethoxycarbonyldifluormethyl)phenyl)-3,3-diisopropyltriaz-1-en (164a)	197
7.6.3	(<i>E</i>)-2-(2-(3,3-Diisopropyltriaz-1-en-1-yl)-5-iodphenyl)-2,3,3,3-tetrafluorpropansäure-methylester (173b).....	199
7.6.4	(<i>E</i>)-2-(4-(3,3-Diisopropyltriaz-1-en-1-yl)-3,5-dimethylphenyl)-2,3,3,3-tetrafluorpropan-säuremethylester (173l).....	201
7.6.5	2-((2,2,2-Trifluorethyl)sulfonyl)benzo[d]thiazol (243)	203
8	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	205

9	LITERATURVERZEICHNIS	211
10	ANHANG	231
10.1	Curriculum Vitae	231
10.2	Publikationen und Konferenzbeiträge	233
10.3	Danksagung	235