

Hans-Joachim Köttsch

Darstellung und Charakterisierung von 2H-Hexafluorpropanol-(2)

Aus dem Forschungslaboratorium der Dynamit Nobel AG, Troisdorf

(Eingegangen am 28. September 1965)

2H-Hexafluorpropanol-(2) wurde durch Reduktion von Hexafluoraceton mit Hydriden (Natriumhydrid in Gegenwart geringer Mengen von Metallalkylen, z. B. Triäthylaluminium, Dibutylzinnhydrid oder komplexen Hydriden) in Kohlenwasserstoffen als Reaktionsmedien dargestellt. Das bei der Reduktion mit Natriumhydrid auftretende Natriumalkoholat des Hexafluorpropanols explodiert bei 170° und zersetzt sich beim langsamen Erwärmen bereits bei 110° zu einem komplizierten Gemisch von Organofluorverbindungen, aus dem Trifluoressigsäure als Bariumsalz isoliert wurde. Neben dem Natriumalkoholat dienten die Ätherate mit Diäthyläther und Tetrahydrofuran, das Phenylurethan, das Acetat und der Borsäureester zur Charakterisierung. Infolge der Acidität beider Wasserstoffatome bildete Diazomethan nicht den Methyläther, sondern gasförmiges 1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-methoxy-2-methylpropan.

Zur Darstellung von 2H-Hexafluorpropanol-(2) (**1**) sind in der Literatur die Hydrierung von Hexafluoraceton mit komplexen Hydriden und mit Wasserstoff an einem Katalysator beschrieben: Lithiumaluminiumhydrid liefert in Tetrahydrofuran¹⁾ das äußerst stabile Tetrahydrofuranat von **1**, dessen Vakuum-Spaltung mit 20-proz. Oleum Schwierigkeiten bereitet. Mit Natriumborhydrid in Diäthylenglykoldimethyläther²⁾ entstehen (entgegen den Angaben der Literaturstelle) ebenfalls sehr stabile Ätherate. Einzige Direktsynthese ist die Hydrierung von Hexafluoraceton am Cu-Cr₂O₃-CaF₂-Kontakt³⁾ bei 300–400° mit 60-proz. Umsatz. **1** entsteht hierbei in etwa 30-proz. Ausbeute. Weitere 30% des teuren Hexafluoracetons gehen jedoch verloren unter Bildung einer Vielzahl zum Teil schwer abtrennbarer Nebenprodukte.



Da Ausbeuten und Reinheitsgrade des nach den beschriebenen Methoden dargestellten 2H-Hexafluorpropanols-(2) uns nicht befriedigten, haben wir das Hydrid-Verfahren modifiziert. Wir erhielten sehr gute Ausbeuten an hochreinem **1** bei der Reduktion von Hexafluoraceton mit Suspensionen komplexer Hydride in Kohlenwasserstoffen und anschließender Zersetzung der Alkoholat-Komplexe durch konzentrierte Säuren unter Destillation des Produktes. Bei Einhaltung der für die komplexen Hydride unterschiedlichen Optimaltemperaturen verliefen die Reduktionen schnell und störungsfrei. Am besten geeignet waren die Borhydride des Lithiums und des Natriums.

¹⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Engl. Pat. 941 647 (30. 4. 62–13. 11. 63), C. A. 60, 7000f (1964).

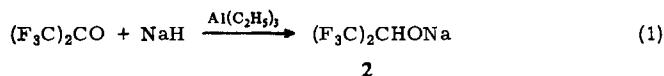
²⁾ J. L. Knunyants und M. P. Krasuskaya, Russ. Pat. 138 604 (21. 7. 60), C. A. 56, 8563 g (1962).

³⁾ ^{3a)} Allied Chemical Corp. (Erf. J. Hollander und C. Woolf), Belg. Pat. 634 368 (1. 7. 63 bis 18. 11. 63), C. A. 61, 6920 d (1964); ^{3b)} Allied Chemical Corp., Engl. Pat. 974 612 (2. 7. 63 bis 4. 11. 64).

Von den untersuchten einfachen Hydriden reduzierten Diisobutylaluminiumhydrid und Dibutylzinnhydrid⁴⁾ in Kohlenwasserstofflösungen. Versuche, auch mit Suspensionen von Calciumhydrid oder Natriumhydrid analog der Reduktion von Benzophenon⁵⁾ zu reduzieren, blieben zunächst ohne Erfolg. Natriumhydrid und Calciumhydrid reagierten von sich aus, selbst im Rührautoklaven bei Temperaturen bis zu 180°, nicht mit Hexafluoraceton.

Natriumhydrid ließ sich jedoch durch Zusätze katalytischer Mengen Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid oder Alkyl- und Alkoxy-Verbindungen von Aluminium oder Bor zur Reaktion bringen. Im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen wurde damit aus Hexafluoraceton das Natriumalkoholat des 2*H*-Hexafluorpropanols-(2) erhalten. Bei Temperaturen über 95° gingen die Ausbeuten zurück, und bei auch nur lokaler Erhitzung auf 170° traten heftige Explosionen ein. Während die Reduktionen in Gegenwart von Aluminiumverbindungen relativ langsam und gefahrlos abliefen, reagierten borhaltige Ansätze schnell und mußten durch empfindliche Temperaturkontrolle bei intensiver Durchmischung und genauer Dosierung der Hexafluoraceton-Zugabe gelenkt werden. Vor der Explosionsneigung borhaltiger Ansätze sei gewarnt.

Nähere Untersuchung der Reduktion mit Natriumhydrid-Triäthylaluminium zeigte, daß das eigenartige Temperaturverhalten der Reaktionsansätze durch die Eigenschaften des bei der Anlagerung von Natriumhydrid an das Hexafluoraceton gebildeten Natriumalkoholats **2** von **1** (vgl. Reaktionsgleichung 1) verursacht wird.



Das durch Umkristallisieren der Niederschläge aus den vollständig umgesetzten und unzersetzten Reduktionsansätzen mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Produkt schmolz bei 68°, zersetzte sich langsam bei 110° und explodierte bei 170°. Wasser und Säuren spalten es zu **1**.

Die Zersetzung von **2** bei 110° lieferte neben Natriumfluorid ein kompliziertes Gemisch von flüssigen und gasförmigen Organofluorverbindungen, aus dem durch Behandlung mit Bariumchloridlösung Trifluoressigsäure als Bariumsalz isoliert werden konnte. Vermutlich treten bei dieser thermischen Zersetzung ähnlich wie bei der Blitzlichtphotolyse von Hexafluoraceton⁶⁾ Carbenreaktionen auf.

2*H*-Hexafluorpropanol-(2) ist löslich in Aromaten. Mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist es nicht mischbar. Mit Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Aminen, Äthern und auch mit Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid mischt es sich unter beträchtlicher Erwärmung. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering. Es bildet jedoch schwer zu brechende wäßrige Emulsionen mit herabgesetzter Oberflächenspannung³⁾. Eine Hydratbildung ist wahrscheinlich. Es ist als Quellungs- und Lösungsmittel für schwerlösliche Polymere, z. B. für Polyoxymethylen¹⁾, Polyvinylalkohol und Polyamide geeignet.

⁴⁾ H. G. Kuivila und O. F. Beumel jr., J. Amer. chem. Soc. **83**, 1246 (1961).

⁵⁾ F. W. Swaner und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2647 (1946).

⁶⁾ J. P. Simons und A. J. Yarwood, Nature [London] **192**, 943 (1961).

In der gaschromatographischen Untersuchung zeigte es auf einer Apiezon-Teflon-Säule selbst bei hohen Temperaturen lange Retentionszeiten und starke Schwanzbildung. Auf Carbowax-Säulen wurde es irreversibel adsorbiert.

Da **1** bisher nicht chemisch charakterisiert worden ist, haben wir neben **2** einige weitere Derivate hergestellt.

Die Ätherate bildeten sich exotherm bei Vereinigung stöchiometrischer Mengen des Alkohols mit dem Äther bei Raumtemperatur. Das Phenylurethan entstand ebenfalls in kurzer Zeit bei Raumtemperatur, wenn das Phenylisocyanat mit dem freien Alkohol umgesetzt wurde. Verwendung des Diäthylätherats an Stelle des freien Alkohols hemmte die Urethanbildung beträchtlich.

Zur Veresterung wurde der Alkohol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Borfluorid-Essigsäure-Komplex behandelt. Wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Esters mußte wasserfrei aufgearbeitet werden. Der Borsäureester wurde durch partielle Hydrolyse des bei der Hydrierung von Hexafluoraceton durch Natriumborhydrid gebildeten komplexen Borsäureesters mit stöchiometrischer Menge Schwefelsäure erhalten.

Ein Äquivalent Diazomethan reagierte mit **1** zu einem Gasgemisch. Das Gaschromatogramm zeigte zwei dicht beieinander liegende scharfe Peaks. Wurde Diazomethan jedoch in Mengen von mehr als zwei Äquivalenten angewandt, entstand ein gaschromatographisch einheitliches Gas, das an Hand seines IR-Spektrums (Ätherbande bei 1130, CF₃-Banden bei 1225 und 1250, C—CH-Banden bei 1390 und 1460 und CH-Aufspaltungen bei 2700 und 2950/cm) als 1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-methoxy-2-methylpropan identifiziert wurde. Der Reaktion mit 2 Mol des Diazomethans entspricht die Zerewitinoff-Bestimmung, die die Acidität beider Wasserstoffatome von **1** bestätigt. Das oben beschriebene Gasgemisch enthält neben dem identifizierten Produkt wahrscheinlich im zweiten Peak den ursprünglich gesuchten Methyl-2*H*-hexafluorisopropyl-äther.

Beschreibung der Versuche

Das Hexafluoraceton stammte von der Allied Chemical Corporation. Natriumhydrid wurde als 17-proz. Suspension (Partikelgröße 5–10 μ) in Weißöl verwendet.

Darstellung von 2*H*-Hexafluor-propanol-(2) aus Hexafluoraceton

a) *Mit komplexen Hydriden:* In die Suspension der in geringem Überschuß vorgelegten Hydride in Mineralöl (Sdp. 180–188°) wurde bei leicht erhöhter Temperatur unter Rühren Hexafluoraceton (Sdp. –28°) mit solcher Geschwindigkeit eingeleitet, daß sich mit Hilfe der Reaktionswärme die in Tab. 1 genannte Optimaltemperatur einstellte. Die Temperatur wurde zusätzlich durch ein großes Wasserbad geregelt. Die Menge des Mineralöls betrug etwa das Vierfache an Gewicht des eingesetzten Hexafluoracetons, das meist rasch und quantitativ aufgenommen wurde. In Fällen unvollständiger Aufnahme wurde das entweichende Keton am Kühlerende kondensiert und erneut der Reaktion zugeführt. Das Ende der Reaktion wurde erkannt am Absinken oder Verschwinden des Hydridgehalts in der Suspension (bestimmt nach einem der Zerewitinoff-Methode analogen Verfahren aus dem von 2 ccm Suspension mit 2*n* H₂SO₄ entwickelten Wasserstoffvolumen) und am Abfallen der Keton-Aufnahme.

War das Hydrid verbraucht oder der Restgehalt an Hydrid klein, so wurde die Zersetzungsdestillation unmittelbar angeschlossen. Zu diesem Zweck ließ man zum Reaktionsgemisch bei 70° unter schnellem Rühren Schwefelsäure (> 2 Äquivv.) zutropfen; das dadurch freigesetzte, bereits sehr reine 2*H*-Hexafluor-propanol-(2) destillierte dabei mit Unterstützung durch einen über das Reaktionsgemisch geleiteten langsamen Luftstrom ab. Bei fortgeschrittenem Säurezusatz entstanden zwei bis drei flüssige Phasen, deren schwerste gegen Ende des Säurezusatzes zuweilen erstarrte. Nachextraktion der schweren Phase mit 1.1.2.2-Tetrachloräthan ergab meist eine geringfügige Erhöhung der Ausbeute.

Z. B. wurden in eine Suspension von 10 g (> 0.25 Mol) *Natriumborhydrid* bei 40° innerhalb von 2 Stdn. 160 g (< 1 Mol) *Hexafluoraceton* eingeleitet. Das Keton wurde sofort quantitativ absorbiert. Durch dosiertes Einleiten und Badkühlung hielt man während der Reaktion die Innentemperatur bei 60°. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch 1 Stde. bei 75° gerührt. 5 Stdn. Zersetzungsdestillation mit 250 g konz. Schwefelsäure lieferte 154 g (95%) 2*H*-Hexafluor-propanol-(2) (1) vom Sdp. 58°, Schmp. -10°, n_D^{20} 1.2765, d_4^{20} 1.517.

C₃H₂F₆O (168.0) Ber. C 21.41 H 1.20 F 67.72 Gef. C 21.60 H 1.54 F 67.39

Zerewitinoff-Best. ergab 1.08 H.

Die Bedingungen und Ergebnisse analoger Reaktionen verschiedener komplexer Hydride mit Hexafluoraceton gibt Tab. 1.

Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse bei der Reduktion von Hexafluoraceton mit Suspensionen komplexer Hydride in Kohlenwasserstoffen

Hydrid	Temp.	Zeit (Stdn.)	% Restwasserstoff	% 2 <i>H</i> -Hexafluorpropanol-(2)	% Ausgangsprodukt
LiAlH ₄	85°	4	10	83	7
NaAlH ₄	85°	4	14	86	7
NaAlH ₂ (C ₂ H ₅)(OC ₂ H ₅)	70°	4.5	8	90	—
LiBH ₄	0°	12	32	65	33
LiBH ₄	60°	2.5	6	95	—
NaBH ₄	60°	3	9	96	—
KBH ₄	75°	5	11	84	12
NaBH(OCH ₃) ₃	60°	3.5	4	94	—
Ca[BH(OCH ₃) ₃] ₂	60°	3	8	94	—

b) *Mit einfachen Hydriden*: Analog der Methode von *Kuivila* und *Beumel*⁴⁾ wurden 33.2 g (0.2 Mol) *Hexafluoraceton* bei 40° in 5 Stdn. in die Lösung von 47 g (0.2 Mol) *Di-n-butylstanan* in 170 ccm *Petroleum* eingeleitet. Am anderen Morgen wurde durch Zersetzungsdestillation mit 100 ccm halbkonzentrierter Schwefelsäure 27.3 g (82%) 1 isoliert.

Mit Diisobutylaluminiumhydrid wurde analog der Vorschrift für komplexe Hydride 8 Stdn. bei -40° reduziert. Es traten Dunkelfärbungen und Nebenreaktionen auf. Die Ausbeute an 1 betrug 67%.

Ein Ansatz von *Hexafluoraceton* mit einem geringen Überschuß von *Natriumhydrid*-Suspension wurde im Autoklaven bei 180° unter einem Eigendruck von 12 atü gerührt. Nach 20 Stdn. war der Hydridgehalt unverändert, und das eingesetzte Hexafluoraceton wurde zurückisoliert.

Calciumhydrid lieferte das gleiche negative Ergebnis.

c) *Mit aktiviertem Natriumhydrid*: Ein 1-l-Rührautoklav wurde unter N₂ mit 200 ccm *Natriumhydrid*-Suspension und 2 g *Triäthylaluminium* in 250 ccm *Petroleum* beschickt, unter

Luftausschluß geschlossen und auf 200 Torr evakuiert. Aus einer aufgesetzten Dosierbombe wurden 145 g Hexafluoracetone eingedrückt. Die Reaktionsmischung wurde unter kräftigem Rühren auf 85° erwärmt, wobei sich ein maximaler Anfangsdruck von 12 atü einstellte, der mit fortschreitender Reaktion innerhalb einer Stde. auf 5 atü abfiel. Die Temperatur wurde mit Hilfe der Autoklavenkühlung auf 85° geregelt. Nach Beendigung der Reaktion extrahierte man das Gemisch zur Entfernung des Mineralöls (in dem das Alkoholat etwas löslich ist) zunächst mit siedendem Cyclohexan, dann mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff. Aus den vereinigten Tetrachlorkohlenstoffextrakten kristallisierte Natrium-2H-hexafluorisopropylat (2) in Blättchen, die nach weiterem Umkristallisieren bei 68° schmolzen, bei 110° langsame Zersetzung erlitten und bei 170° explodierten. Rohausb. 103 g (62%).

In einem Parallelversuch wurden durch Zersetzungsdestillation an Stelle der Lösungsmittel-extraktion mit 320 ccm 70-proz. Schwefelsäure 73% 1 erhalten.

C_3HF_6NaO (190.0) Ber. C 18.86 H 0.63 F 60.02 Na 12.08

Gef. C 18.19 H 0.92 F 59.61 Na 11.76

Bei der Katalyse mit Bor-Verbindungen nach der für Triäthylaluminium vorstehend beschriebenen Vorschrift traten stets heftige Explosionen auf. Die Vorschrift wurde daher modifiziert, indem die Hydrid-Suspension mit dem Bor-Katalysator unter N_2 zunächst ohne Hexafluoracetone auf 80° erwärmt und der Autoklav auf ca. 200 Torr evakuiert wurde. Anschließend brachte man unter guter Homogenisierung des Ansatzes durch Rühren und unter strenger Temperaturkontrolle das Hexafluoracetone in sehr kleinen Portionen innerhalb 3 Stdn. ein und rührte weitere 2 Stdn. bei 95°.

Die einzelnen Versuche enthält Tab. 2.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Reduktion von etwa molaren Ansätzen Hexafluoracetone mit aktivierende Zusätze enthaltenden Suspensionen von Natriumhydrid in Kohlenwasserstoffen

g	Zusatz	Temp.	Anfangsdruck atü	Zeit (Stdn.)	% Restwasserstoff	% 2H-Hexafluorpropanol-(2)	% Ausgangsprodukt
2	$Al(C_2H_5)_3$	85°	12	1	—	73	—
0.8	$Al(C_2H_5)_3$	85°	12	1	—	67	—
2	$LiAlH_4$	85°	12	1	—	82	—
2	$B(OCH_3)_3$	80°	12 ^{a)}	—	—	—	—
2	$B(n-C_4H_9)_3$	80°	<1 ^{b)}	5	—	56	27
1.1	$B(OCH_3)_3$	80°	<1 ^{b)}	5	~60	29	51
2	$NaBH_4$	80°	<1 ^{b)}	5	~20	60	~30

^{a)} Explosion; die Explosionsgase bestanden vorwiegend aus Kohlenmonoxid und Methan.

^{b)} Autoklav wurde vor der Eindosierung von Hexafluoracetone auf 200 Torr evakuiert.

Funktionelle Derivate des 2H-Hexafluor-propanols-(2)

Natriumverbindung (2): Aus 6 ccm Natriumhydrid-Suspension und 7.0 g 1 wurden 6.4 g Natriumverbindung 2 erhalten. Der Schmp. und der Misch-Schmp. mit der vorstehend unter c) beschriebenen Verbindung lagen bei 68°.

Trockene Destillation von 1 g 2 bei 120° ergab nach 90 Min. 390 mg Destillat mit kontinuierlicher Siedetemperatur, das bei Behandlung mit 20 ccm wäbr. 1 m $BaCl_2$ 178 mg Bariumtrifluoracetat lieferte.

$BaC_4F_6O_4$ (363.4) Ber. Ba 37.82 Gef. Ba 38.16

Diäthyläther: 16.8 g **1** wurden unter Eiskühlung zu 10 g absol. *Diäthyläther* getropft. Destillation ergab 22.6 g (94%) **1-Diäthyläther** vom Sdp. 80–81°, n_D^{20} 1.3048.

$C_3H_2F_6O \cdot C_4H_{10}O$ (242.2) Ber. C 34.68 H 4.98 F 47.08 Gef. C 34.22 H 5.18 F 46.94

Tetrahydrofuranat¹⁾: 16.8 g **1** wurden unter Eiskühlung zu 10 g absol. *Tetrahydrofuran* getropft. Destillation ergab 23.1 g (96%) **1-Tetrahydrofuranat** vom Sdp. 99–101°, n_D^{20} 1.3302.

Phenylurethan: 16.8 g **1** und 20 g *Phenylisocyanat* reagierten im zugeschmolzenen Reagensglas bei Raumtemperatur in 30 Min. Es wurde in Benzol aufgenommen, filtriert und eingedampft, da durch Zusatz von Pentan keine Fällung zu erzielen war. Sublimation bei leicht erhöhter Temperatur erbrachte 24.2 g (84%) bei Raumtemperatur merklich sublimierende Nadeln des *Phenylurethans* vom Schmp. 103–103.5°.

$C_{10}H_7F_6NO_2$ (287.2) Ber. C 41.8 H 2.5 F 39.7 N 4.9

Gef. C 41.8 H 2.6 F 39.7 N 4.9 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 276

Die Urethanbildung aus dem Diäthylätherat bei 120° war erst nach 12 Stdn. beendet.

Acetat: 16.8 g **1** wurden in 30 ccm *Acetanhydrid* in Gegenwart von 3 Tropfen *Borfluorid-Essigsäure-Komplex* 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Mehrmalige Fraktionierung über eine Füllkörperkolonne ergab 15.9 g (74%) *Acetat* vom Sdp. 74–75°; n_D^{20} 1.2954. Esterbanden lagen bei 1785, 1250 und 1200/cm.

$C_5H_4F_6O_2$ (214.1) Ber. C 28.05 H 1.88 F 53.26 Gef. C 28.55 H 2.31 F 52.59

Wäßrige Aufarbeitung führte zu freiem Alkohol.

Borsäureester: 17 g *Hexafluoraceton* wurden bei 60° in die Suspension von 1 g *Natriumborhydrid* in 20 ccm Petroleum eingeleitet, der Ansatz 1 Stde. bei 75° gerührt und mit 1.2 g konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung zersetzt. Aus der organischen Phase wurden neben etwas 1 10.5 g (82%) *Tris-[hexafluorisopropyl]-borat* destilliert. Sdp. 117–118°, Schmp. 31.5°.

$C_9H_3BF_{18}O_3$ (511.9) Ber. C 21.13 H 0.59 B 2.12 F 66.76

Gef. C 20.41 H 0.92 B 2.14 F 67.14

1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-methoxy-2-methyl-propan: Zur Lösung von 4.7 g (0.11 Mol) *Diazomethan* in Äther (hergestellt aus 43 g *p*-Toluolsulfonsäure-nitrosomethylamid⁷⁾) wurden bei 18° in einer Stde. 12.1 g (0.05 Mol) **1-Diäthylätherat** in 20 ccm absol. Äther zugetropft. Nach 4 Stdn. bei Raumtemperatur wurde eine Stde. unter schwachem N₂-Strom rückfließend gekocht und das entweichende Gas über einen Rückflußkühler von –22° in eine Kühlfalle von –80° geleitet. Es wurden 7.2 g (73%) gaschromatographisch reines **1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-methoxy-2-methyl-propan** erhalten. Sdp. ~–30°.

IR: 1130, 1225, 1250, 1390, 1460, 2700, 2950/cm.

⁷⁾ Org. Syntheses **36**, 16 (1956).