

Received: June 15, 1976

SHORT COMMUNICATION

Über die Umsetzung von Hexafluorpropen und Perfluor-2-methyl-2-penten mit Wasser

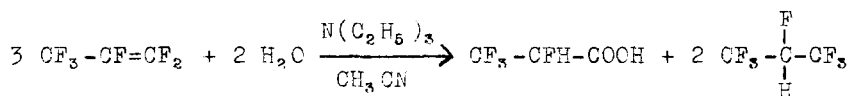
THOMAS MARTINI und CHRISTIAN SCHUMANN

HOECHST AG, D- 6230 Frankfurt (Main) 80 (Federal Republic of Germany)

Perfluorolefine, welche an der Doppelbindung Trifluormethylgruppen enthalten, sind besonders reaktiv gegenüber Nucleophilen. Der stark induktive Effekt der Trifluormethylgruppe ermöglicht beispielsweise die Umsetzung von Perfluoriso-butylen mit Wasser unter Bildung von Hexafluorisobuttersäure bei Raumtemperatur [1].

Wir untersuchten das Verhalten von Hexafluorpropen gegenüber Wasser, konnten jedoch mit den unter [1] angegebenen Bedingungen keine Reaktion erzielen. Auch durch Temperaturerhöhung ließ sich keine Umsetzung erzwingen.

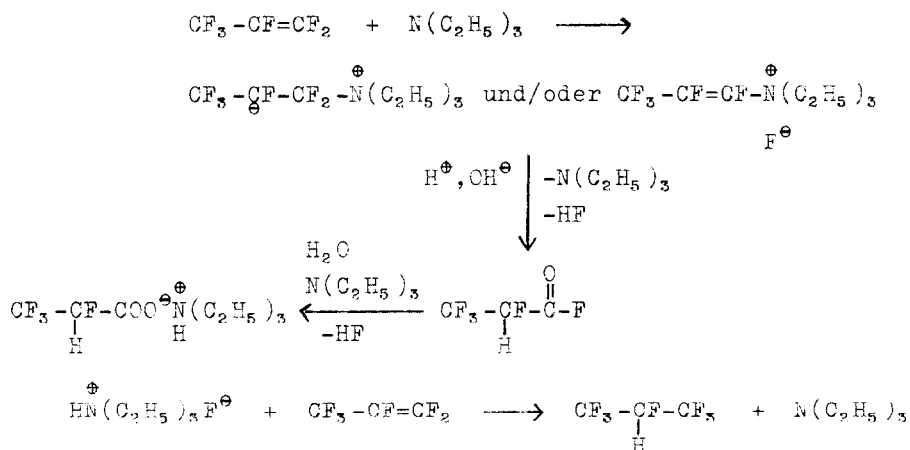
Kürzlich wurde die hohe Reaktivität von Hexafluorpropen gegenüber OH-Gruppen in Gegenwart von Triäthylamin beschrieben [2]. Dementsprechend ließ sich nun zeigen, daß bei erhöhter Temperatur (100-130°) Hexafluorpropen in Gegenwart eines Triäthylamin/Acetonitrilgemisches mit Wasser wie folgt reagiert:



Die dabei gebildete 2,3,3,3-Tetrafluorpropionsäure fällt als Triäthylammoniumsalz an und kann durch Zugabe von Mineralsäure in Substanz erhalten werden.

Als ersten Schritt des Reaktionsablaufes vermuten wir einen nucleophilen Angriff des Amins an das endständige C-Atom des Olefins. Anlagerung eines Protons an das gebildete Carbanion oder F[⊖]-Austritt unter Bildung einer En-ammoniumverbindung

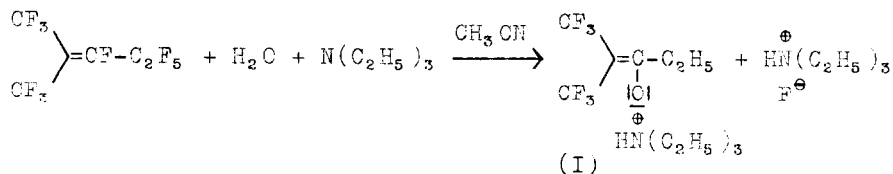
gefolgt von Substitution der Triäthylamingruppe durch OH- und HF-Eliminierung führt zu 2,3,3,3-Tetrafluorpropionsäurefluorid, welches unter den Reaktionsbedingungen Umwandlung in das Ammoniumsalz erfährt. Die dabei freiwerdende Flußsäure wird über die Stufe des Tetraäthylammoniumfluorids auf unumgesetztes Hexafluorpropen unter Bildung von 2-H-Heptafluorpropan übertragen [3]. (Formelbild 1)



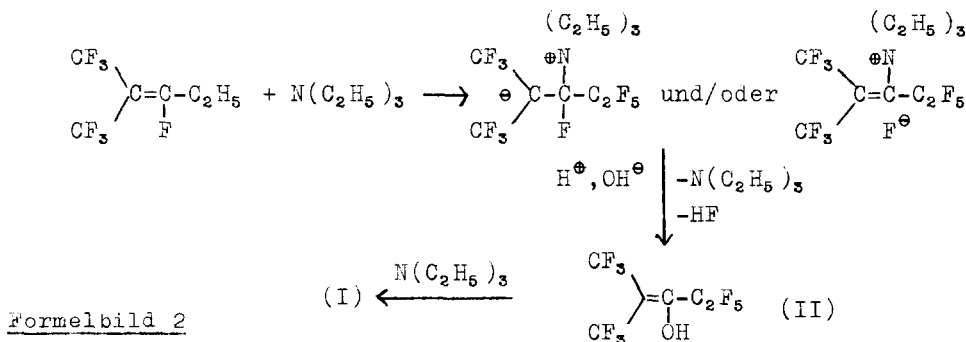
Formelbild 1

Das kürzlich leicht zugänglich gemachte Perfluor-2-methyl-2-penten [4] sollte entsprechend seiner Struktur in seiner Reaktionsfähigkeit dem Perfluorisobutylen ähneln. In Abwesenheit von Basen erweist sich jedoch die Verbindung gegenüber Wasser bis 300° stabil. Versetzt man dagegen das Clefin mit einer wasserhaltigen Acetonitril-Triäthylaminlösung, so bildet sich ein Produkt, dem wir aufgrund seiner spektroskopischen Daten und seines chemischen Verhaltens Struktur (I) zuordnen.

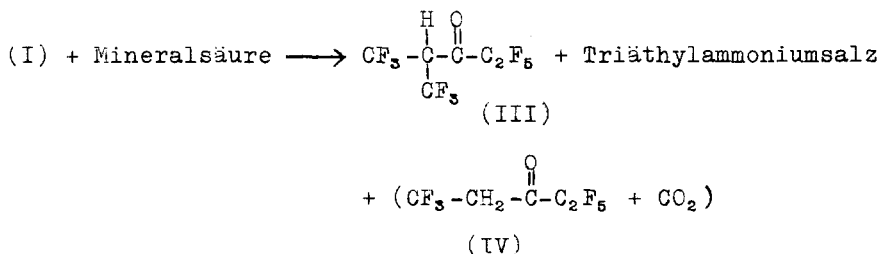
Die ^{19}F -NMR spektroskopischen Daten haben dabei große Ähnlichkeit mit denen von Perfluor-2-methyl-2-penten [5].



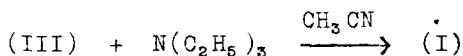
Entsprechend dem Reaktionsablauf sollte die geschilderte Umsetzung der Hexafluorpropen-H₂O-Reaktion ähneln: Primärangriff desamins an der C=C-Bindung unter Ausbildung eines tertiären Carbanions mit möglicher Stabilisierung zu einem En-ammoniumfluorid. Anschließende Substitution der Triäthylammingruppe durch OH⁻ und HF-Abspaltung führt zu dem als Ammoniumenolat (I) stabilisierten Enol (II). (Formelbild 2)



Erwartungsgemäß gibt Verbindung (I) mit Mineralsäuren wie konz. H₂SO₄ oder H₃PO₄ 1,1,1,4,4,5,5,5-Octafluor-2-trifluormethyl-3-pentanon (III). Als Nebenprodukt wird dabei 1,1,1,4,4,5,5,5-Octafluor-3-pentanon (IV) gebildet, dessen Anteil besonders hoch anfällt (bis zu 40 %) wenn die Säure in die vorgelegte Ammoniumverbindung zugegeben wird. Die Umsetzung ist dann mit CO₂-Entwicklung verbunden, was auf Hydrolyse und Decarboxylierung einer CF₃-Gruppe hinweist. Die beiden Ketone können destillativ voneinander getrennt werden.



In Acetonitril addiert das Keton (III) quantitativ Triäthylamin [6] unter Bildung von (I).



Experimenteller Teil

Die NMR-Untersuchungen wurden mit einem Varian T 60 mit dem Fourier-Transform-Zusatz TT-7 (Nicolet) durchgeführt. Die Genauigkeit der angegebenen NMR-Parameter beträgt ± 0.1 Hz bei den Kopplungskonstanten und ± 0.1 ppm bei den Verschiebungen, wobei jedoch die mitunter starke Konzentrationsabhängigkeit der Fluor-Verschiebungen beachtet werden muß.

Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Spektrometern 157 bzw. 457 aufgenommen.

3,3,3,2-Tetrafluorpropionsäure und 2-H-Heptafluorpropan [7]

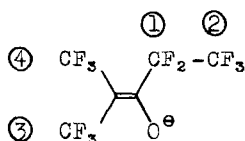
In einem 5 Ltr.-Rührautoklaven aus Stahl wird ein Gemisch aus 700 g Hexafluorpropen (4.67 Mol), 120 ml Wasser (6.67 Mol), 515 g Triäthylamin (5.10 Mol) und 300 ml Acetonitril 24 Stunden auf 120-130° erhitzt. Nach Abkühlen wird unter stetigem Rühren entspannt und das entweichende 2-H-Heptafluorpropan in eine Kühlfalle kondensiert (433 g = 54.7 % bez. auf eingesetztes Hexafluorpropen). Der ölige Rückstand (403 g) wird mit 250 g konz. H₂SO₄ (Eiskühlung) versetzt und die freiwerdende Tetrafluorpropionsäure mittels Wasserstrahlvakuum abdestilliert. (214 g, Sdp. 130-132°/600 Torr; 51.4 % bezogen auf eingesetztes Hexafluorpropen). Die so erhaltene Säure kann noch bis zu 10 % Wasser und entsprechend dem NMR-Spektrum Spuren von Monofluoressigsäure enthalten.

(Perfluor-2-methyl-2-penten)-3-triäthylammoniumenolat (I) [8]

Zu 300 g Perfluor-2-methyl-2-penten (1 Mol) gibt man unter stetigem Rühren tropfenweise ein Gemisch aus 125 ml Acetonitril, 375 ml Triäthylamin und 18 g H₂O. Dabei soll die Temperatur 45° nicht übersteigen. Es wird noch eine Stunde nachgerührt und destilliert.

Ausbeute: 300 g (I) (75.2 %). Sdp.: 44.5°/0.2 Torr.

IR (in Substanz) 3.33s;3.71s;4.0s;6.33vs;6.76s;6.95s;7.15m;
(Micron) 7.5vs;8.0-9.5vs;9.65s;10.3s;11.1w;12.0m;
12.3m;13.2w;13.3w;13.7m;14.5m;15.3w.

^{19}F -NMR:(ca. 30 % in CCl_4
+ 0.5 % CFCl_3)

$$\begin{array}{cccc} \delta_1 = -116.1 & \delta_2 = -81.2 & \delta_3 = -56.1 & \delta_4 = -50.8 \text{ ppm} \\ J_{12} < 1 & J_{13} = 1.7 & J_{14} = 20.4 & \\ & J_{23} < 1 & J_{24} = 1.7 & \\ & & J_{34} = 10.3 \text{ Hz} & \end{array}$$

1,1,1,4,4,5,5,5-Octafluor-2-trifluormethyl-3-pentanon (III)

Man versetzt 300 ml konz. H_2SO_4 oder 85 proz. H_3PO_4 mit 200 g des Enolats (I) (0.5 Mol). Dabei steigt die Temperatur auf 40° an. Nach 30 Minuten Rührzeit wird das Reaktionsgemisch langsam in 500 ml Eiswasser gegossen und die sich abscheidende schwerere Phase nach Trocknung (Na_2SO_4) destilliert. Man erhält 110 g der Titelverbindung (73.6 %). Sdp.: $60-60.5^\circ$.

Massenspektrometrisch best. Molekulargewicht: 279 (M-F)

IR (10 cm NaCl-Küvette) 3.4vw; 5.64m; 7.42s; 7.78s; 7.9-8.3vs;
(Micron) 8.45s; 8.63sh; 9.0s; 9.3m; 10.06w;
10.25w; 10.85w; 11.36w; 11.95m; 12.2m;
13.25m; 14.12s.

^{19}F - und ^1H -NMR: $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$
(in Substanz als Gemisch mit (IV)
+ 0.5 % CFCl_3)

$$\begin{array}{cccc} \delta_1 = -123.6 & \delta_2 = -81.9 & \delta_3 = -63.4 & \delta_4 = 4.7 \text{ ppm} \\ J_{12} = 0.3 & J_{13} = 2.9 & J_{14} = 0.4 & \\ & J_{23} = 1.1 & J_{24} < 0.3 & \\ & & J_{34} = 6.8 \text{ Hz} & \end{array}$$

1,1,1,4,4,5,5,5-Octafluor-3-pentanon (IV)

Zu 200 g des Ammoniumenolats (I) (0.5 Mol) werden unter Eiskühlung tropfenweise 150 ml konz. H_2SO_4 zugegeben, wobei die Temperatur 60° nicht übersteigen soll. Man rührt noch 2 Stunden nach und gießt auf Eiswasser. Durch Destillation der sich

abscheidenden Phase erhält man 86 g eines Gemisches aus 60 % (III) und 40 % (IV) (Sdp. 59-65°). Destillation an einer 2m-Silbermantel-Füllkörperkolonne ergibt reines (IV) (Sdp. 69-69.5°).

Massenspektrometrisch best. Molekulargewicht: 211 (M-F)

IR (10 cm NaCl-Küvette) 5.64s;5.98w;7.1m;7.22s;7.47s;
(Micron) 7.7-8.3vs;8.6vs;8.9sh;9.3Cs;10.31s;
11.7w;12.4m;13.4s.

¹⁹F- und ¹H-NMR: ③ ④ ① ②
CF₃-CH₂-CO-CF₂-CF₃
(in Substanz als Gemisch mit (III)
+ 0.5 % CFCl₃)

$\delta_1 = -122.2$	$\delta_2 = -82.4$	$\delta_3 = -63.5$	$\delta_4 = 3.6$ ppm
	$J_{12} = 1.0$	$J_{13} = 1.2$	$J_{14} = 0.8$
		$J_{23} < 1$	$J_{24} < 0.3$
			$J_{34} = 9.2$ Hz

- 1 D.C. England, C.G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 88 (1965) 558:
- 2 S.P. v.Halasz, F. Kluge und Th. Martini, Chem. Ber. 106 (1973) 2950.
- 3 W.T. Miller Jr., J.H. Fried, H. Goldwhite, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 309.
- 4 Th. Martini, S.P. v.Halasz, Tet. Let. 24 (1974) 2129.
- 5 C. Schumann, F. Cavagna, J. Magn. Reson. 18, 172 (1975).
- 6 siehe auch M.V. Urushadze, P.O. Okulevich, M.D. Bargamova, L.A. Rozov, E.M. Rokhlin, Y.A. Cherburkov, I.L. Knunyants, Soobshch. Akad. Nauk Gruz SSR 1972, 67 (2), 341. C.A. 77,1972,151316 y
- 7 In Zusammenarbeit mit R. Franz, HOECHST AG.
- 8 Für die dargestellten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.