

## Reaktionen terminaler Perfluoralkene mit Diaminen und Diphenolen

Wolfgang Bürger und Klaus Lunkwitz

*Institut für Technologie der Polymere, Hohe Strasse 6, O-8010 Dresden (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Dezember 1991; akzeptiert den 2. März 1992)

### Abstract

Model compounds related to the reaction products of perfluoroalkenes produced by the electron-beam irradiation of poly(tetrafluoroethylene) with dinucleophilic reactants have been synthesized. Such model compounds, in reaction with diphenols or diamines, give information relating to the mechanism of crosslinking reactions. Results obtained with perfluorohept-1-ene show that terminal perfluoroalkenes react preferentially with dinucleophilic reactants to give unsaturated ether and amide structures.

### Zusammenfassung

Modellverbindungen, die den Reaktionsprodukten aus Perfluoralkenen des strahlenchemischen Polytetrafluorethylenabbaus mit dinucleophilen Verbindungen entsprechen, wurden synthetisiert. An Hand von Modellreaktionen mit Diphenolen und Diaminen sind Informationen zum Vernetzungsmechanismus zugänglich. Untersuchungen an Perfluorhept-1-en zeigten, dass terminale Perfluoralkene mit difunktionellen Partnern bevorzugt ungesättigte Ether- bzw. Amidstrukturen ausbilden.

### Einleitung

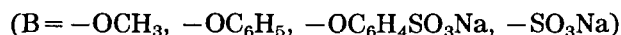
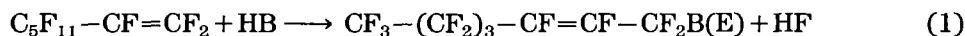
Untersuchungen zum thermischen Abbau von PTFE [1] mündeten in der technischen Nutzung von Fluorcarbonwachsen für Gleit- und Schmierzwecke. Lunkwitz *et al.* [2] beschrieben eine alternative Variante zur Darstellung von Fluorcarbonen. Die unter definierten Reaktions- und Bestrahlungsparametern einwirkende Elektronenstrahlung führt zur Überlagerung des rein strahlenchemischen Abbaus mit einem thermischen Abbau. In einer Stickstoffatmosphäre entstehen bevorzugt Perfluoralkene mit end- und innenständigen Doppelbindungen neben Perfluoralkanen eines unterschiedlichen Kettenlängenspektrums. Prescher *et al.* [3] stellten aus den geringfügig verzweigten Perfluoralkenen Fluortenside dar und wiesen ihre Eignung zur Lösung von Grenzflächenproblemen nach.

Die Reaktivität der Perfluoralkene wurde in gezielten Aufbaureaktionen zu hochfluorierten vernetzten Verbindungen genutzt. In Analogie zur Vernetzungsreaktion an Copolymeren des Vinylidenfluorids und Hexafluorpropens waren Bisnucleophile in der Lage, Reaktionen mit den Perfluoralkenen ein-

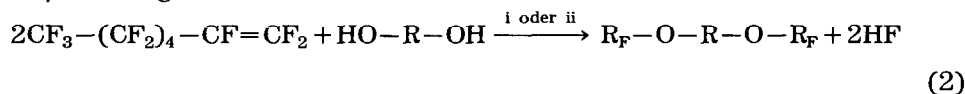
zugehen [4]. Wir beschreiben die Synthese von Modellsubstanzen, die uns helfen, den Mechanismus der Vernetzung der Fluoralkene besser zu verstehen, und geben den Versuch einer Interpretation eines möglichen Vernetzungsmechanismus bei Perfluorhept-1-en mit Diaminen an.

## Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen von Gross [5] zeigten, dass Perfluorhept-1-en mit Nucleophilen leicht reagiert und nach dem Additionsschritt Allylstrukturen ausbildet.



Auf diese Arbeiten aufbauend, untersuchten wir das Verhalten des Perfluorhept-1-ens gegenüber aliphatischen und aromatischen Diaminen und aromatischen Phenolen in wässriger alkalischer Lösung und in aprotischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Hilfsbasen. Erwartungsgemäss entstehen in der Reaktion des Fluoralkens mit Dihydroxyverbindungen auch in wässriger alkalischer Lösung Diether nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus. Man beobachtet keine Hydrolyse der  $\alpha$ -Difluormethylengruppen. Aus der Literatur ist bekannt [6], dass Difluormethylen- oder Trifluormethylgruppen in  $\beta$ -Stellung zu den  $\alpha$ -Fluoratomen in Ethern deren Stabilität erhöhen.



$\text{R}_\text{F}$  = siehe Tabelle 1

$\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-$  (**Ia**) (i) 10%ige NaOH, 6 h, 80 °C

$= -\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$  (**Ib**) (ii) Na-Phenolat in Diglym, 2 h, 70 °C

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen neben dem ausschliesslichen Auftreten von (*E*)-Verbindungen die Existenz isomerer Doppelbindungen an (Tabellen 1 und 2). Die Aufspaltung der endständigen Trifluormethylsignale durch Kopplung mit den Fluoratomen der Doppelbindung und deren chemische Verschiebung beweist, dass Fluoridionen im Reaktionssystem zu Isomerisi-

TABELLE 1

Isomere Diether

$\text{R}_\text{F}$	<b>Ia</b> (%)	<b>Ib</b> (%)
$-\text{CF}_2\text{CFHC}_5\text{F}_{11}$	10	55
$-(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CFCF}_3$	25	11
$-(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$	27	19
$-(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CFC}_3\text{F}_7$	38	15

TABELLE 2

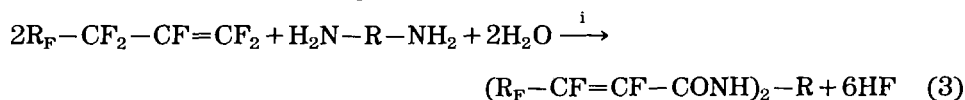
Übersicht der  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen und ausgewählter Kopplungskonstanten  $J(\text{CF}=\text{CF})$  fluorierter Ether (innerer Standard:  $\text{C}_6\text{F}_6$ )

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm)				$J$ (Hz)
	1	2/3	4	5/6/7	
1 3					
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_3 \quad \text{F} \\  \backslash \quad / \\  2 \text{ C}=\text{C} \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \\  / \quad \backslash \\  \text{F} \quad \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3  \end{array}  $	94.6	6.2 7.6	45.6	39.7(5) 38.0(6) 82.7(7)	$J_{2,3} = 140$ $J_{1,3} = 13.5$ $J_{1,4} = 1.4$
(siehe Lit. [7])					
1 3					
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_3 \quad \text{F} \\  \backslash \quad / \\  2 \text{ C}=\text{C} \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \\  / \quad \backslash \\  \text{F} \quad \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{R}  \end{array}  $	93.6	6.2 10.2	46.8	45.6 -38.0	$J_{2,3} = 143$
(Ib)					
1					
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_3\text{CF}_2 \quad \text{F} \\  \backslash \quad / \\  \text{C}=\text{C} \\  / \quad \backslash \\  \text{F} \quad \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{R}  \end{array}  $	87.2				
1					
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 \quad \text{F} \\  \backslash \quad / \\  \text{C}=\text{C} \\  / \quad \backslash \\  \text{F} \quad \text{CF}_2\text{CF}_2\text{R}  \end{array}  $	82.8				

erungsreaktionen geführt haben. Man findet CHF-Gruppen im Molekül, die auf eine unvollständige Fluorwasserstoffabspaltung hinweisen. Carbonylsignale sind nicht nachweisbar. Die Reaktion führt zur Etherbildung.

Reine Natriumphenolate begünstigen die Dehydrofluorierung (i). Dagegen erschwert eine ungenügende Löslichkeit bzw. Solvatisierung der Fluoridionen in weniger polaren Lösungsmitteln wie Diglym die Ausbildung olefinischer Strukturen (ii). Es entstehen komplexe Gemische. Fluoridionen fungieren als Base und führen über Carbanionen zur Entstehung thermodynamisch stabiler innenständiger Perfluoralkylenstrukturen.

In der Reaktion des Alkens mit aliphatischen Diaminen beobachteten wir sofort eine Hydrolyse der Difluormethylengruppe in Gegenwart von Wasser unter Bildung ungesättigter Diamide (siehe Reaktion 3). Hydrolyse und Allylabsplaltung von Fluoridionen verlaufen parallel und sind als Ursache des Zurückdrängens von Cyclisierungs- und Isomerisierungsreaktionen anzusehen. Es entstehen (*E*)-Verbindungen. Der Anteil der CHF-Gruppen im Molekül ist von den Reaktionsbedingungen und vom Amin abhängig. Er kann durch thermische Nachbehandlung reduziert werden (Tabelle 3).



$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 = -CHF$ -Anteil: 40% (**IIa**) (i) NaOH, 2 h, 70 °C

$HN-(CH_2CH_2)_2-NH = -CHF$ -Anteil: 28% (**IIb**)

Primäre aromatische Amine sind reaktionsträger. Unter milden Bedingungen entstehen nach dem Hydrolyseschritt ungesättigte Monoamide. Nach der Eliminierung von Fluorwasserstoff (CHF-Strukturen sind nicht nachweisbar) tritt Quaternisierung der zweiten Aminogruppe auf und damit deren Desaktivierung. Erhöhte Temperaturen oder starke Basen bewirken die Bildung freier Aminogruppen, d.h., sie begünstigen Vernetzungsreaktionen. Vernetzte Produkte bilden sich sofort, wenn man in 10%iger alkalischer Lösung arbeitet und das Alken schnell der Reaktionssuspension zudosiert. In Gegenwart von Aceton und einer Hilfsbase (DBU) entstehen ungesättigte Monoamide mit Azomethinendgruppen. Die Azomethinbildung ist reversibel und temperatur-

TABELLE 3

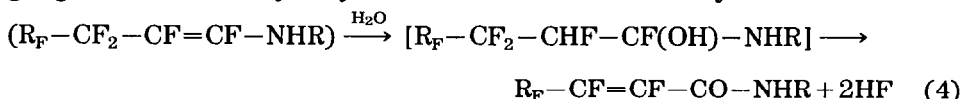
Übersicht der  $^{19}F$ -chemischen Verschiebung und ausgewählter Kopplungskonstanten  $J(CF=CF)$  fluorierter Diamide (innerer Standard:  $C_6F_6$ )

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm)			$J$ (Hz)
	1	2/3/4	5/6	
$CF_3CF_2CF_2CF_2$ <div style="text-align: center;"> </div>	1	2/3/4	5/6	
<b>IIa</b>	82.8	46.1(2)–37.7	5.3 14.4	$J_{5,6} = 148$
<b>IIb</b>	82.8	46.1(2)–37.7	1.0 22.0	$J_{5,6} = 141$
<b>IIa<sup>a</sup></b>	82.8	46.9(2)–37.8	6.9 14.3	$J_{5,6} = 140$

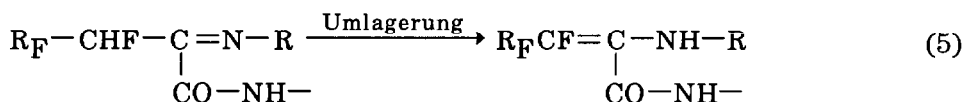
<sup>a</sup>Monoamid.

abhängig. Wasser führt zum Abbau ( $H^+$ -katalysiert). Ein thermischer Abbau ist ab  $150\text{ }^\circ\text{C}$  zu verzeichnen; Folgereaktionen zu vernetzten Produkten setzen ein (siehe Abb. 1).

Im Gegensatz zur Reaktion terminaler Fluoralkene mit Aminen, wo nur Allylbildung und das Auftreten gesättigter Strukturen bei aliphatischen Aminen beobachtet wird, ist bei der Addition an innenständige Doppelbindungen aus Stabilitätsgründen das Vinylprodukt favorisiert. Die Ursache des Fehlens der Vinylprodukte bei Reaktionen terminaler Perfluoralkene findet man in der erhöhten Reaktivität der  $\alpha$ -ständigen Fluoratome. Unter alkalischen Bedingungen tritt sofort Hydrolyse ein und das Amid mit Allylstruktur entsteht.



Die Zweitreaktion an den innenständigen Doppelbindungen führt zur reinen Additionsverbindung mit einem reaktiven Fluoratom in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe. Die Dehydrofluorierung läuft wahrscheinlich über eine Iminstruktur, die hydrolyseinstabil ist. Da das Entstehen von Dicarboxylverbindungen nicht beobachtet wird, ist eine 'Azomethin-Enaminumlagerung' anzunehmen, und Vinylstrukturen entstehen (5).



Untersuchungen zu Isomerisierungen an Perfluoralkenen [7] und Cyclisierungsreaktionen mit geeigneten bifunktionellen Partnern unter Einbeziehung des  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Kohlenstoffatoms der terminalen Alkene findet man bei Bayliff *et al.* [8] (Abb. 2).

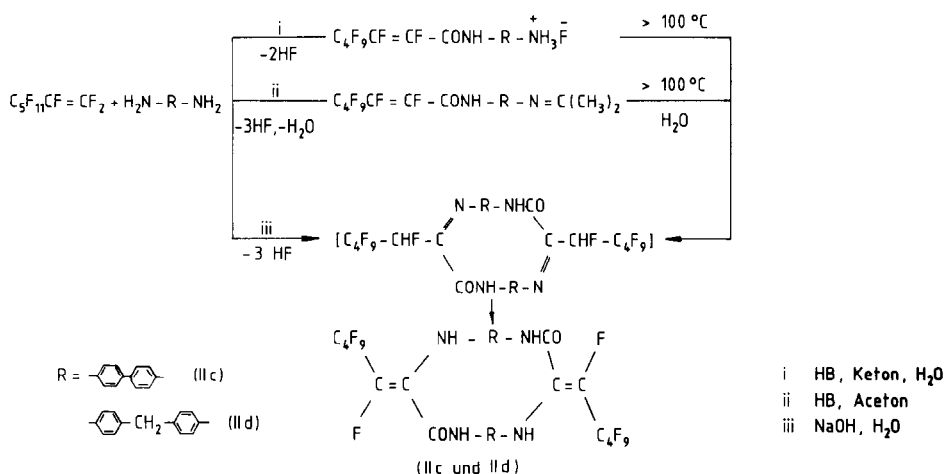


Abb. 1. Vernetzungsreaktionen an ungesättigten aromatischen Amiden des Perfluorhept-1-ens.

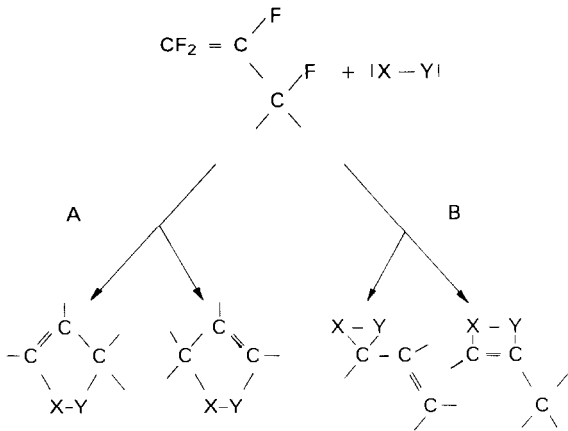
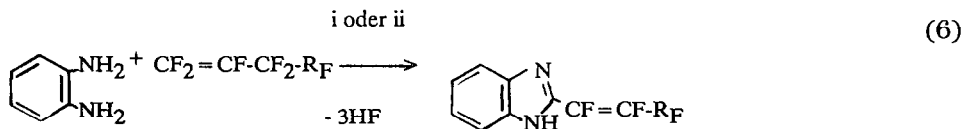


Abb. 2. Reaktionsmöglichkeiten perfluorierter Alkene mit difunktionellen Nucleophilen.

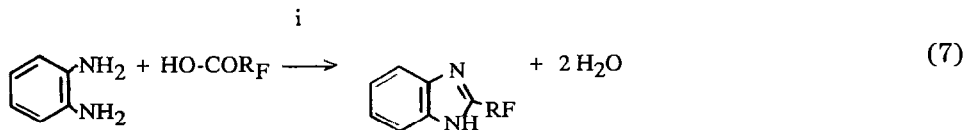
Wir untersuchten daraufhin das Reaktionsverhalten des *o*-Phenylendiamins in Gegenwart aprotischer Lösungsmittel. Im allgemeinen genügte die Reaktionsfähigkeit des Amins, um nach B (Abb. 2) cyclische Produkte zu erhalten.



$\text{R}_\text{F} = -\text{C}_4\text{F}_9$  (**IIIa**) (i)  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 2 h, 80 °C

$= -\text{C}_6\text{F}_5$  (**IIIb**) (ii) Dioxan, 7 h, 80 °C

Ebenfalls am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom einer Fluorcarbonverbindung verläuft die Kondensation einer Perfluorcarbonsäure mit *o*-Phenylendiamin zu Benzimidazolen [9].

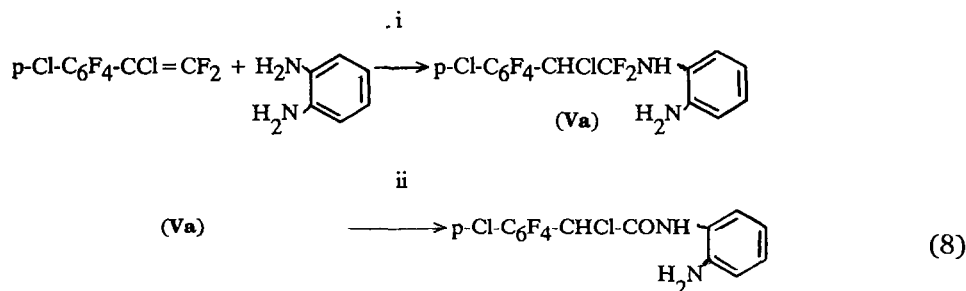


$\text{R}_\text{F} = -\text{C}_3\text{F}_7$  (**IVa**) [9] (i) Benzen, HCl, 80 °C

$= -\text{C}_6\text{F}_{13}$  (**IVb**)

Die Anwesenheit von Wasser und Basen führt bei der Umsetzung der Perfluoralkene zur Verharzung (Carbonylbildung und Mehrfachsubstitution). Einen entscheidenden Einfluss auf die Difluormethylengruppe hat ihre Umgebung. Führt man einen Halogenidaustausch aus und ersetzt am  $\beta$ -Kohlenstoffatom Fluor durch Chlor, so beobachtet man im folgenden das Entstehen einer relativ stabilen ( $-\text{CF}_2\text{CHCl}$ )-Gruppe. Ein Chlorperfluorstyrenderivat

bildet so die stabile Zwischenverbindung (Va) mit *o*-Phenylendiamin, kann jedoch mittels Basenzusatz in das Amid überführt werden (V).



(i) Dioxan; (ii) Wasser,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Wichtige Schlussfolgerungen ergeben sich aus dem Reaktionsverhalten der Modellsubstanzen (insbesondere des Perfluorhept-1-ens) mit Binucleophilen für Aufbau- und Vernetzungsreaktionen mit Perfluoralkenen aus dem strahlenchemischen Abbau von PTFE:

- (i) Binucleophile addieren sich in wässriger alkalischer Lösung leicht an Perfluoralkene.
- (ii)  $\alpha$ -ständige Difluormethylengruppen hydrolysieren zur Carboxylgruppe.
- (iii) Allylsubstitution dominiert.
- (iv) Isomerisierungsreaktionen durch Fluoridionen können Dietherstrukturen stabilisieren, indem thermodynamisch begünstigte innenständige Doppelbindungen ausgebildet werden.
- (v) Vernetzungsreaktionen laufen unter Einbeziehung der innenständigen Doppelbindung ab.
- (vi) In aprotischen Systemen sind  $\alpha$ -ständige Fluoratome zu Cyclisierungs- und Folgereaktionen fähig.
- (vii) Fluorwasserstoffabspaltung bei Additionsprodukten ist zu erwarten.
- (viii) Folgereaktionen blockierter Aminogruppen setzen bei Temperaturen über 100 °C ein.

## Experimenteller Teil

### 4,4'-(Diphenyldioxy)-diperfluorheptengemisch (Ia)

Zu einer gut gerührten Lösung von 1.3 g (7 mmol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl in 10 ml Wasser und 1 g NaOH gibt man bei 70 °C 4.9 g (14 mmol) Perfluorhept-1-en. Nach 5.75 h wird mit verdünnter HCl angesäuert, abgesaugt, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung mehrmals gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert, F.p., 95–96 °C (16 g, 27%). Anal.: Gef.: C, 35.35; H, 0.99; F, 60.22%  $\text{C}_{26}\text{H}_9\text{F}_{27}\text{O}_2$ . Ber.: C, 36.04; H, 1.05; F, 59.22% und  $\text{C}_{26}\text{H}_8\text{F}_{26}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{F}_{28}\text{O}_2$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3110 (CFH); 1750 (CF=CF).  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 7.2–7.7 (ArH); 6.2 (CHF) ppm.

**4,4'-(Diphenylsulfondioxy)-diperfluorheptengemisch (Ib)**

Man gibt 2.96 g (10 mmol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon in Form des Dinatriumsalzes mit 1 g NaOH zu 20 ml Diglym. Bei 70 °C tropft man 7 g (20 mmol) Perfluorhept-1-en zur Lösung, rührt 2 h und arbeitet nach **Ia** auf, F.p., 119–121 °C (6.6 g, 73%). Anal.: Gef.: C, 34.49; H, 0.84; F, 54.65%  $C_{26}H_{10}F_{28}O_4S$ . Ber.: C, 34.30; H, 0.89; F, 54.26% und  $C_{26}H_8F_{26}O_4S$ ,  $C_{26}H_9F_{27}O_4S$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3110 (CHF); 1755 (CF=CF).  $^1H$ -NMR  $\delta$ : 7.5–8.0 (ArH); 6.2 (CHF) ppm.

**1,6-Hexandiperfluorhept-2-encarbonsäurediamidgemisch (IIa)**

Nach **Ia** gibt man bei 70 °C 7 g (20 mmol) Perfluorhept-1-en zu 1.16 g (10 mmol) 1,6-Diaminohexan, rührt 2 h und arbeitet auf, F.p., 62–65 °C (5.8 g, 79%). Anal.: Gef.: C, 31.55; H, 2.24; N, 3.60; F, 57.76%  $C_{20}H_{15}F_{23}N_2O_2$ . Ber.: C, 31.93; H, 2.01; N, 3.72; F, 58.08% und  $C_{20}H_{14}F_{22}N_2O_2$  sowie  $C_{20}H_{16}F_{24}N_2O_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 1730 (CF=CF); 1670 (C=O).  $^1H$ -NMR  $\delta$ : 1.42 ( $-CH_2-$ ); 5.7 ( $-CFH-$ ); 3.32 ( $N-CH_2-$ ); 8.06 ( $-NH-$ ) ppm.

**Piperazin-diperfluorhept-2-encarbonsäurediamidgemisch (IIb)**

Perfluorhept-1-en (7 g, 20 mmol) werden mit 1.94 g (10 mmol) Piperazin in Hydratform nach **Ia** 2 h am Rückfluß erhitzt. Man arbeitet auf, und wäscht mit verdünnter HCl, F.p., 125–131 °C (3.0 g, 41%). Anal.: Gef.: C, 30.07; H, 1.22; N, 3.57; F, 59.63%  $C_{18}H_8F_{22}N_2O_2$ . Ber.: C, 30.78; H, 1.15; N, 3.99; F, 59.52% und  $C_{18}H_9F_{23}N_2O_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 1735 (CF=CF); 1675 (C=O).  $^1H$ -NMR  $\delta$ : 3.83 ( $-CH_2-$ ); 6.35 ( $-CFH-$ ) ppm.

**Vernetztes Amid des Benzidins (IIc)****(a) N-Propyliden-N'-perfluorheptenoyl-benzidin**

In einer Apparatur mit Trockenrohr werden 0.91 g (5 mmol) Benzidin, 0.1 g DBU, 50 ml Aceton und 3.5 g (10 mmol) Perfluorhept-1-en zur Reaktion gebracht (50–55 °C, 4 h). Überschüssiges Alken und Aceton werden am Rotationsverdampfer abgezogen; der Niederschlag wird mit n-Hexan gewaschen, > 110 °C z. (2 g, 73%).  $C_{22}H_{15}F_{14}N_2O$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 2960 ( $CH_3$ ); 1720 (CF=CF); 1665 (C=O).  $^1H$ -NMR  $\delta$ : 1.29 ( $-CH_3$ ); 6.6–7.6 (ArH); 3.74 ( $-NH-$ ) ppm.

**(b) Vernetztes Amid**

Die unter (a) hergestellte Verbindung (0.55 g) wird in Wasser 1 h erhitzt. Danach saugt man ab und trocknet die Substanz, > 320 °C z. (0.45 g, 88%). IR ( $cm^{-1}$ ): 1725 (CF=CF); 1670 (C=O).

**Vernetztes Amid des 4,4'-Diaminodiphenylmethans (IIId)****(a) Monoamid**

4,4'-Diaminodiphenylmethan (1 g, 5 mmol) werden in 50 ml N-Methylpyrrolidon und 0.1 g DBU gelöst. Man gibt bei c. 75 °C 3.5 g (10 mmol) Perfluorhept-1-en dazu, rührt 2 h und arbeitet auf, > 110 °C z. (1.8 g, 61%). Anal.: Gef.: C, 45.70; H, 2.21; F, 42.77; N, 5.11%  $C_{20}H_{14}F_{12}N_2O$ . Ber.: C,



45.64; H, 2.68; F, 43.32; N, 5.33%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1725 (CF=CF); 1670 (C=O).  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 4.1 ( $-\text{CH}_2-$ ); 7.2–7.6 (ArH) ppm.

(b) *Vernetztes Amid*

4,4'-Diaminodiphenylmethan (1 g, 5 mmol) werden in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.5 g NaOH suspendiert. Dazu gibt man bei  $75^\circ\text{C}$  3.5 g (10 mmol) Perfluorhept-1-en, kocht 2 h am Rückfluss, gibt auf kalte verdünnte HCl und wäscht mit Wasser,  $>320^\circ\text{C}$  z. (1.7 g, 73%). Anal.: Gef.: C, 49.39; H, 2.02; F, 38.48; N, 5.68% (Abb. 1). Ber.: C, 49.39; H, 2.49; F, 39.07; N, 5.76%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1725 (CF=CF); 1680 (C=O).

2-Perfluorhex-2-en-benzimidazol (**IIIa**)

Zu 0.54 g (5 mmol) *o*-Phenylendiamin in 20 ml Acetonitril gibt man 1.75 g (5 mmol) Perfluorhept-1-en, rührt 30 min und kocht 2 h unter Rückfluss. Die Lösung wird in Eiswasser gegeben, der Niederschlag abgesaugt, mit Bicarbonatlösung mehrmals gewaschen und aus *n*-Hexan umkristallisiert, F.p.,  $147^\circ\text{C}$  (0.65 g, 33%). Anal.: Gef.: C, 39.20; H, 1.55%  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_{11}\text{N}_2$ . Ber.: C, 39.23; H, 1.27%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1715 (CF=CF); 1675 (C=N).  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 7.37–7.73 (ArH) ppm.

$\beta$ -(2'-Benzimidazolyl)-perfluorstyren (**IIIb**)

Zu 0.35 g (3.2 mmol) *o*-Phenylendiamin in 20 ml Dioxan tropft man 1.05 g (3.5 mmol) Perfluorallylbenzen, rührt 30 min und kocht 7 h unter Rückfluss. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Niederschlag gewaschen und in Ethanol umkristallisiert, F.p.,  $194\text{--}196^\circ\text{C}$  (0.48 g, 43%).  $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{F}_7\text{N}_2$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1675 (C=N).  $^{19}\text{F-NMR}$   $\delta$ : 10.8 ( $\beta$ -CF=); 27.1 ( $\alpha$ -CF=); 26.7 (2,6-CF=); 1.9 (3,5-CF=); 14.9 (4-CF=) ppm.  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 7.3–7.7 (ArH) ppm.

2-Perfluorpropyl-benzimidazol (**IVa**)

*o*-Phenylendiamin (5.4 g, 50 mmol) und 21.4 g (100 mmol) Perfluorbutansäure in 100 ml Benzen und 15 ml konz. HCl werden am Wasserabscheider 16 h erhitzt. Man neutralisiert mit Sodalösung, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$  um, F.p.,  $220^\circ\text{C}$  (4.5 g, 32%). Anal.: Gef.: C, 42.63; H, 1.64; N, 9.70; F, 46.88%  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{F}_7\text{N}_2$ . Ber.: C, 41.97; H, 1.76; N, 9.78; F, 46.48%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1670 (C=N).  $^{19}\text{F-NMR}$   $\delta$ : 37.4 (1'-CF<sub>2</sub>-); 52.1 (2'-CF<sub>2</sub>-); 83.5 ( $-\text{CF}_3$ ) ppm.  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ : 7.5–7.8 (ArH) ppm.

2-Perfluorhexyl-benzimidazol (**IVb**)

*o*-Phenylendiamin (5.4 g, 50 mmol) und 30 g (82 mmol) Perfluorheptansäure werden nach **IIIc** umgesetzt und aufgearbeitet, F.p.,  $197\text{--}198^\circ\text{C}$  (11.5 g, 53%). Anal.: Gef.: C, 36.77; H, 1.07; N, 6.60; F, 56.59%  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_{13}\text{N}_2$ . Ber.: C, 35.76; H, 1.16; N, 6.42; F, 56.63%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1670 (C=N).  $^{19}\text{F-NMR}$   $\delta$ : 37.2 (1'-CF<sub>2</sub>-); 42.2 (2',3',4'-CF<sub>2</sub>); 53.2 (5'-CF<sub>2</sub>); 82.9 ( $-\text{CF}_3$ ) ppm.

*2-Chlor-(4'-chlor-tetrafluorphenyl)-ethansäure-o-aminoanilid (V)*

*o*-Phenylendiamin (0.32 g, 3 mmol) in 5 ml Dioxan werden vorgelegt. Dazu tropft man 0.9 g (3 mmol) 2-Chlor(4'-chlor-)perfluorstyren in 5 ml Dioxan, rührt 2 h und anschliessend 9 h unter Rückfluss. Man erhält das Additionsprodukt durch Entfernen des Lösungsmittels. Die Folgehydrolyse wird durch Zugabe einer 50%igen Pottaschelösung eingeleitet; nach 24 h saugt man ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Ethanol/Benzen um, F.p., 300–302 °C (0.30 g, 27%). Anal.: Gef.: Cl, 19.27% C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O. Ber.: Cl, 19.31%. <sup>19</sup>F-NMR δ: 24.8 (2,6-CF=); 23.1 (3,5-CF=) ppm. <sup>1</sup>H-NMR δ: 7.42 (4',5'-CH=); 7.69 (4',5'-CH=); 7.90 (6'-CH=); 3.37 (–CClH–); 13.02 (–NH–) ppm.

## Literatur

- 1 L. A. Wall, *J. Elastoplast.*, (1973) 36.
- 2 K. Lunkwitz, A. Ferse, P. Dietrich, G. Engler, U. Gross, D. Prescher und J. Schulze, *Plaste Kautsch* 26 (1979) 318.
- 3 D. Prescher, G. Engler, D. Gericke und J. Schulze, *Abs. 11th Int. Symp. Fluorine Chem.*, Berlin, Aug. 5–9, 1985, S.134.
- 4 U. Gross und G. Engler, *J. Fluorine Chem.*, 29 (1985) 425.
- 5 W. Bürger und K. Lunkwitz, *Angew. Makromol. Chem.*, 193 (1991) 119.
- 6 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, Bd.V/3, S. 357.
- 7 T. I. Filjakova, M. I. Kodess, N. V. Petschanski, A. J. Zapewalov und I. P. Kolenko, *Zh. Org. Khim.*, 23 (1987) 1858.
- 8 A. E. Bayliff, M. R. Bryce und R. D. Chambers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1987) 763.
- 9 B. C. Bishop, A. S. Jones und J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3076.