

Zur Herstellung von Perfluoralkylisocyanaten und 1,1-Dihydroperfluoralkylisocyanaten

Von

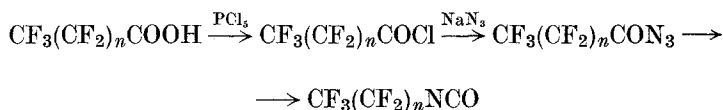
M. Sander

Battelle-Institut e. V., Frankfurt/Main

(Eingegangen am 27. Dezember 1963)

Die aus der Patentliteratur bekannte Darstellung dieser Isocyanate wurde an Hand der Beispiele C_3F_7NCO , $C_3F_7CH_2NCO$, $C_7F_{15}NCO$ und $C_7F_{15}CH_2NCO$ bearbeitet. Die Umsetzung der Perfluorcarbonsäurechloride zu den Säureaziden konnte dabei durch Verwendung wäßriger Natriumazidlösung verbessert werden. 1,1-Dihydroperfluoralkylamine ließen sich durch Reduktion der Nitrile mit Lithiumalanat in Ausbeuten von 75 bis 85% gewinnen. Die Umsetzung dieser Amine ließ sich durch Salzphosgenierung in Tetramethylensulfon wesentlich verbessern.

Der *Curtius*-Abbau von Perfluorcarbonsäuren über die Säurechloride und Säureazide gemäß der Reaktionsfolge



wurde in einem Patent¹ beschrieben.

Hierbei wird das Säurechlorid in Toluol oder Xylol mit trockenem Natriumazid umgesetzt, so daß das entstandene Säureazid anschließend im selben Medium zum Isocyanat verkocht werden kann. Es wurden hierfür Ausbeuten von 50 bis 76% angegeben; *Barr* und *Haszeldine*² stellten nach derselben Methode Perfluorpropylisocyanat mit einer Ausbeute von 82% her.

¹ A. H. Ahlbrecht und D. R. Husted, Amer. Pat. 2617817 (1952); Chem. Abstr. 47, 8774 (1953).

² D. A. Barr und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. [London] 1956, 3428.

Bei der Behandlung von Perfluorbuttersäurechlorid mit feingepulvertem Natriumazid bei Raumtemperatur oder unter leichtem Erwärmen konnten wir keine Umsetzung feststellen, das Säurechlorid wurde nach 20stdg. Rühren zu 90% rein zurückgewonnen. Aktivierung des Natriumazids mit Hydrazin nach *Nelles*³ ergab einen Umsatz von 45 %.

Behandelt man hingegen das Säurechlorid in Toluollösung unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumazid, so tritt rasche und vollständige Umsetzung zum Säureazid ein, das im Toluol gelöst bleibt. Der vom Wasser abgetrennten Toluollösung läßt sich die letzte Feuchtigkeit durch Einpressen von etwas Natriumdraht entziehen. Die so getrocknete Lösung wird, wie üblich, verkocht und das Isocyanat durch Destillation abgetrennt. Auf diese Weise erhielten wir Ausbeuten von 77 bis 89% an Perfluorpropylisocyanat. Dieselbe Methode ergab, auf Perfluoroktansäurechlorid angewandt, Ausbeuten von 68 bis 76% an Perfluorheptylisocyanat. Toluol läßt sich selbstverständlich auch durch andere mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel ersetzen.

Es wurde auch versucht, den *Curtius*-Abbau über das Säurehydrazid auszuführen. Perfluorbuttersäurehydrazid ergab jedoch bei Umsetzung mit salpetriger Säure keine feststellbaren Mengen Isocyanat.

Zur Charakterisierung der Perfluoralkylisocyanate eignen sich die durch stufenweise Behandlung mit Alkohol und Ammoniak entstehenden kristallinen Verbindungen, denen *Ahlbrecht* und *Husted*¹ die Struktur von „Amidurethanen“ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n-1}\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{COOR}$ zuschrieben. Hydrolyse der Perfluoralkylisocyanate führt zu den Amidniedrigen Perfluorcarbonsäure, die ebenfalls kristallin sind und sich gut zur Charakterisierung eignen.

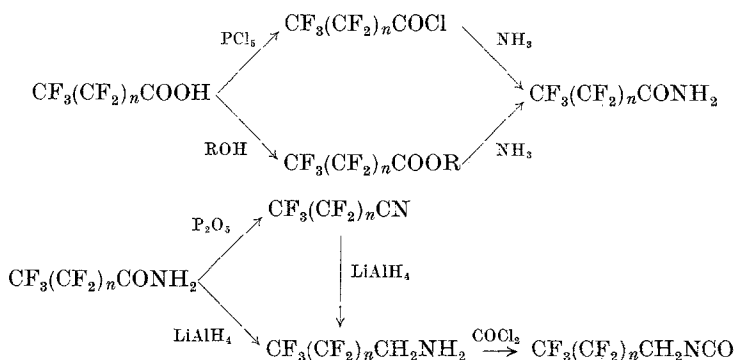
Die Herstellung von 1,1-Dihydroperfluorisocyanaten* durch Phosgenierung der entsprechenden Amine wurde von *Reid*⁴ beschrieben. Die hierfür benötigten 1,1-Dihydroperfluoramine* lassen sich nach *Husted* und *Ahlbrecht*⁵ durch Reduktion von Perfluorcarbonsäureamiden mit Lithiumalanat herstellen. Wir untersuchten auch die Reduktion der Perfluorcarbonsäurenitrile mit LiAlH_4 , die bessere Ausbeuten als die Reduktion der Amide erbringt und weniger Lithiumalanat erfordert. Die durchgeführten Reaktionen sind im folgenden schematisch dargestellt:

* Im Deutschen wird für diesen Verbindungstyp die Bezeichnung als 1*H*,1*H*-Perfluoralkylamine empfohlen (vgl. *Houben—Weyl*, Meth. organ. Chemie 5/3, 5 [1962]).

³ *J. Nelles*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 134 (1932).

⁴ *T. S. Reid*, Amer. Pat. 2 706 733 (1955); Chem. Abstr. **50**, 2661 (1956).

⁵ *D. R. Husted* und *A. H. Ahlbrecht*, Amer. Pat. 2 691 043 (1954); Chem. Abstr. **49**, 14 796 (1955).



Die Reaktion wurde mit Perfluorbuttersäure ($n = 2$) und Perfluoroktansäure ($n = 6$) durchgeführt; erstere wurde über den Methylester, letztere über das Säurechlorid in das Amid übergeführt. Die Umsetzung der Amide zu den Nitrilen durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd verläuft mit 70 bis 80% Ausbeute. Ein Versuch, das Ammoniumsalz der Perfluoroktansäure durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in das Nitril überzuführen, zeigte, daß das Salz hierbei bis 200° nicht angegriffen wird. Die Reduktion der Amide erbrachte Ausbeuten von 60 bis 70% Dihydroamin*, wenn mehr als 2 Mol Lithiumalanat pro Mol-Amid verwendet wurden. Verwendet man weniger LiAlH_4 , so sinkt die Ausbeute stark ab. Zur Reduktion der Nitrile genügt etwas mehr als 1 Mol LiAlH_4 , die Ausbeuten an Dihydroamin betragen dabei 75 bis 85%. Gegenüber der von *Husted* und *Ahlbrecht*⁵ beschriebenen Isolierung der Amine aus dem Reaktionsgemisch durch Fällung als Salze bringt die Isolierung als freie Base durch Abdestillieren oder Extrahieren aus alkalisch gestelltem Reaktionsgemisch höhere Ausbeuten, allerdings ist eine anschließende Reinigung über die Salze zur Entfernung neutraler Produkte erforderlich.

Schwierigkeiten bereitete die Phosgenierung der Amine. Gemäß *Reid*⁴ lassen sich die freien Amine in Äthylenglykol-diäthyläther oder in Dioxan zweistufig phosgenieren, wobei in guten Ausbeuten Gemische von Isocyanat und Carbaminsäurechlorid entstehen. Zur Entfernung des Chlorids wird wiederholte Destillation oder Behandlung mit zinnorganischen Verbindungen empfohlen. Die Ausbeuten an reinen Isocyanaten werden dabei nicht genannt.

Bei der Basenphosgenierung von $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{NH}_2$ in Dioxan, Äthylenglykol-diäthyläther und Diäthylenglykol-dimethyläther erhielten wir ein Gemisch von Isocyanat und Carbaminsäurechlorid in maximal 50% Ausbeute, während sich das restliche Amin in den Harnstoff $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ umgewandelt hatte.

* Unkorrekter Kurzname (Red.).

Die Harnstoffbildung ließ sich jedoch weitgehend durch Salzphosgenierung zurückdrängen: Das Amin wurde im jeweiligen Lösungsmittel durch Einleiten von HCl in das Hydrochlorid übergeführt, und anschließend wurde bei 70 bis 100° Phosgen eingeleitet. Bei Verwendung von Chlorbenzol als Lösungsmittel löst sich das Hydrochlorid auch bei Erwärmen nicht, und es tritt keine Umsetzung zum Isocyanat ein. Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd, die beide das Hydrochlorid gut lösen, lassen sich nicht verwenden, da sie mit Phosgen reagieren. Eine Schmelze von Dimethylsulfon (Schmp. 109°) erwies sich als gutes Lösungsmittel, das gegen Phosgen beständig ist, jedoch wurde damit nur eine geringe Ausbeute an unreinem Isocyanat erhalten. Salzphosgenierung in Äthylenglykol-diäthyläther ergab eine Ausbeute von 75% an rohem Isocyanat mit einem Gehalt von 32% Carbaminsäurechlorid, Ausführung der Reaktion in Diäthylenglykol-dimethyläther ergab 95% Rohprodukt mit einem Gehalt von 45% Carbaminsäurechlorid. Als bestes Lösungsmittel erwies sich das bereits von *Schlack*⁶ für die Herstellung von Diisocyanaten empfohlene Tetramethylensulfon. Hierbei wurde eine Ausbeute von 75% Rohprodukt mit einem Gehalt von nur 9% $C_3F_7CH_2NHCOCI$ erhalten. Das Carbaminsäurechlorid läßt sich durch Kochen mit Tetrabutylzinn teilweise entfernen, jedoch treten dabei starke Substanzverluste ein. Wiederholte Destillation des rohen Isocyanats erbrachte keine Reinigung, da sich das Carbaminsäurechlorid erst bei Siedetemperatur in Isocyanat und Chlorwasserstoff zu zersetzen beginnt, wonach sich beide Komponenten im Kühler wieder zum Carbaminsäurechlorid vereinigen. Als beste Reinigungsmethode erwies sich Rückflußkochen des rohen Isocyanats in Tetramethylensulfon-Lösung unter Durchleiten von Stickstoff. Hierbei läßt sich der Carbaminsäurechloridgehalt auf 2 bis 3% senken. Etwa dieselbe Reinheit wird erreicht, wenn man bei der Herstellung des Isocyanats in Tetramethylensulfon vor dem Abdestillieren des Produktes unter Rückfluß längere Zeit Stickstoff durchleitet.

Auch bei der Basenphosgenierung von $C_7F_{15}CH_2NH_2$ in Dioxan oder Äthylenglykol-diäthyläther wurden etwa 50% des disubstituierten Harnstoffes erhalten. Salzphosgenierung in Äthylenglykol-diäthyläther ergab 46% Rohausbeute mit einem Gehalt von 31% Carbaminsäurechlorid, Ausführung der Reaktion in Tetramethylensulfon gab 78% Rohprodukt mit einem Gehalt von 4,5% $C_7F_{15}CH_2NHCOCI$. Bei Stickstoffspülung vor der Destillation sank die Verunreinigung auf 2,5% ohne Beeinträchtigung der Ausbeute.

Zur Charakterisierung der 1,1-Dihydroperfluorisocyanate eignen sich am besten die bei Versetzen mit Wasser sich bildenden hochkristallinen

⁶ P. Schlack, D.B. Pat. 870 097 (1953), Chem. Zbl. 1953, 4940.

disubstituierten Harnstoffe. Mit Alkoholen bilden sich die entsprechenden Urethane, die im Gegensatz zu den Urethanen der Perfluoralkylisocyanate² gegen Wasser und Alkohole bei Raumtemperatur weitgehend stabil sind.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Auftrages der Firma Chemische Fabrik Pfersee GmbH, Augsburg, durchgeführt. Das Battelle-Institut dankt der Firma für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von A. Scherer)

Perfluorbuttersäurechlorid

Verwendet wurde ein 250 ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Rührer und Thermometer. Der Kühler wurde mit einer auf -70° gekühlten Kältefalle verbunden. Zu 142 g (0,68 Mol) PCl_5 wurden unter Kühlung auf 10 bis 15° 107 g Perfluorbuttersäure (0,5 Mol) langsam zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 2 Stdn. ohne Kühlung gerührt. Dann wurde der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt, hinter die Vorlage wurde wieder die Kältefalle geschaltet. Unter Erwärmung des Ölbades bis 105° wurde das rohe Säurechlorid abdestilliert. Erhalten wurden 56,5 g in der Vorlage und 65 g in der Kältefalle. Rektifikation über eine Raschig-Kolonnen ergab 103 g reines Säurechlorid, Sdp. $38-39^{\circ}$, n_D^{21} 1,2908 (Lit.^{7, 8}: Sdp. $38-39^{\circ}$, n_D^{25} 1,288), Ausb. 88,6% d. Th.

Perfluorcaprylsäurechlorid

46 g (0,22 Mol) PCl_5 und 83 g Perfluorcaprylsäure (0,2 Mol) wurden durch Rühren vermischt, wobei rasch die HCl-Entwicklung einsetzte (Rückflußkühler). Nach Abklingen der Reaktion wurde das flüssige Reaktionsgemisch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend aus dem Kolben abdestilliert. Bis auf wenige Gramm eines festen Rückstandes ging alles über. Das Destillat, das aus POCl_3 und dem Säurechlorid besteht, wurde über eine 20 cm-Raschig-Kolonnen rektifiziert, wobei 58,5 g Säurechlorid (67,5% d. Th.) erhalten wurden; Sdp. $135-137^{\circ}$, n_D^{21} 1,3088 (Lit.⁹: Sdp. $129-130^{\circ}$, n_D^{25} 1,3025). Der vorwiegend aus POCl_3 bestehende Vorlauf wurde mit Wasser verseift, das Hydrolysat 2mal mit Äther extrahiert und die Ätherlösung eingedampft. Hierbei wurden 18 g Perfluorcaprylsäure zurückgewonnen. Damit erhöht sich die Ausbeute auf 86,4%.

Perfluorpropylisocyanat

Eine Lösung von 16 g (0,246 Mol) NaN_3 in 45 ml Wasser und 100 g Toluol wurden auf 0° gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 46 g Perfluorbutter-

⁷ A. R. Diesslin, E. A. Kauck und J. H. Simons, D.B. Pat. 836 796 (1952); Chem. Zbl. 1953, 3956.

⁸ J. H. Simons, W. T. Black und R. F. Clark, J. Amer. chem. Soc. 75, 5621 (1953).

⁹ M. Hauptschein, J. F. O'Brien, S. Stokes und R. Filler, J. Amer. chem. Soc. 75, 57 (1953).

säurechlorid (0,2 Mol) in 35 ml Toluol zugetropft. Nach 2 Stdn. Rühren unter Eiskühlung wurden die Schichten getrennt. Die Toluollösung wurde mit Na_2SO_4 vorgetrocknet, filtriert und unter Eiskühlung mit ca. 2 g Na-Draht nachgetrocknet. Die abdekantierte Lösung wurde in einem Kolben mit absteigendem Kühler, dessen Vorlage auf -70° gekühlt wurde, langsam erwärmt bis zum Einsetzen der N_2 -Entwicklung. Nach Abklingen der Reaktion wurde weiter erwärmt, bis das Toluol zu sieden beginnt. Das bis dahin erhaltene Kondensat wurde über eine 30 cm-Raschig-Kolonne rektifiziert, wobei 36,2 g reines Perfluorpropylisocyanat erhalten wurden. Sdp. $27-29^\circ$ (Lit.¹: 25°), Ausb. 84%.

N-Perfluorpropyl-äthylurethan

17 g des vorstehenden Isocyanats (0,083 Mol) wurden unter Eiskühlung langsam mit 4 g Äthanol (0,087 Mol) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und über eine 10 cm-Raschig-Kolonne i. Vak. destilliert. Es wurden 18,3 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.₂₀ $71,5-72,5^\circ$, n_D^{21} 1,3388 erhalten. (Lit.¹⁰: Sdp._{16.5} $66-69^\circ$, n_D^{20} 1,3403), Ausb. 84,8% d. Th.

Perfluorpropionsäureamidin-methylurethan

1 g Perfluorpropylisocyanat wurde tropfenweise mit Methanol versetzt, bis keine Reaktion zu bemerken war, dann wurde mit 0,5 ml konz. wäbr. NH_3 versetzt, wobei nadelartige, weiße Kristalle anfielen, die bei $103-106^\circ$ schmolzen (Lit.¹: Schmp. $104-106^\circ$), Ausb. 70%.



Perfluorbuttersäurehydrazid

15 g Perfluorbuttersäuremethylester (0,066 Mol) wurden in 15 ml Toluol gelöst und bei 0° langsam mit 2,52 g Hydrazin versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und das entstandene Methanol sowie der Großteil des Toluols abdestilliert. Der Rückstand erstarrte kristallin und wurde aus Äther—Petroläther umkristallisiert. Erhalten wurden 13 g = 86%, Schmp. $71-72^\circ$.



Perfluorheptylisocyanat

Zu 8 g NaN_3 in 22 ml Wasser und 150 ml Xylol wurden 43 g Perfluoroktansäurechlorid (0,01 Mol) unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wurde 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die abgetrennte Xylollösung wurde über Na_2SO_4 , dann Na-Draht getrocknet, filtriert und 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Die Destillation ergab 35,4 g eines bei 114° übergelenden azeotropen Gemisches von viel Isocyanat und wenig Xylol. Dieses wurde über einer 20 cm-Raschig-Kolonne rektifiziert. Als Vorlauf ging bei $112-122^\circ$ ein azeotropes Gemisch über, das sich in der Vorlage in zwei Schichten trennte. Die untere Schicht wurde in den Kolben zurückgegeben. Nach 5maliger Wiederholung dieser Vorlauf-Abtrennung destillierte das Isocyanat einheitlich bei $122-123^\circ$ (Lit.¹: Sdp. 119°), Ausb. 30,8 g = 75%. Bei Zutritt von

¹⁰ R. L. Dannley und M. Lukin, J. Org. Chem. **21**, 1036 (1956).

Feuchtigkeit bilden sich im Isocyanat Kristalle von Perfluorönanthensäureamid, Schmp. 135° (aus Methanol—Wasser).



Perfluorönanthensäureamidin-methylurethan

0,41 g Perfluorheptylisocyanat wurden mit Methanol und Ammoniak umgesetzt. Erhalten wurden 0,33 g farblose Kristalle vom Schmp. 129,5°.



Perfluorbuttersäureamid

150 ml Äther wurden mit trockenem NH_3 gesättigt. In diese Lösung wurden unter gleichzeitigem Einleiten von weiterem NH_3 228 g Perfluorbuttersäuremethylester langsam eingerührt. Nach 1stdg. Nachrühren bei Raumtemp. wurde der Äther abdestilliert und zum Schluß im Vak. bei 80—90° alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es hinterblieben 192 g Amid vom Schmp. 103—105° (Lit.?: Schmp. 105°) entsprechend einer Ausb. von 90,2%.

Perfluoroktansäureamid

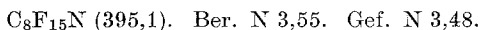
Zu 250 ml mit NH_3 gesätt. Äther wurde eine Lösung von 100 g Perfluoroktansäurechlorid in 200 ml Äther unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde nochmals 30 Min. NH_3 eingeleitet. Der Niederschlag wurde abgesaugt und auf der Nutsche mehrmals mit Äther gewaschen. Die Ätherlösung wurde eingedampft und das hinterbliebene Amid bei 110° getrocknet. Ausb. 89,4 g = 93,5%. Schmp. 137° (Lit.?: Schmp. 138°).

Perfluorbuttersäurenitril

42 g Perfluorbuttersäureamid (0,2 Mol) wurden mit 30 g P_2O_5 Mol vermischt und langsam auf dem Ölbad erwärmt. Bei 150° setzt die Reaktion ein; das entstehende Nitril wurde in eine auf —70° gekühlte Vorlage destilliert. Die Badtemp. wurde zum Schluß bis 180° gesteigert. In der Vorlage hatten sich 30,5 g Nitril gesammelt, das bei 3—5° siedet (Lit.?: Sdp. 5°). Eine destillative Reinigung ist jedoch nicht notwendig.

Perfluoroktansäurenitril

90 g Perfluoroktansäureamid (0,218 Mol) wurden mit 50 g P_2O_5 vermischt und langsam auf 200° erwärmt unter Abdestillieren des entstehenden Nitrils. Nach 5 Stdn. war die Reaktion beendet. Durch Anlegen von Vakuum wurde noch etwas Nitril aus dem Kolben herausdestilliert. Das Destillat (67 g) wurde über eine 20 cm-Raschig-Kolonnen rektifiziert. Erhalten wurden 64,5 g Nitril vom Sdp. 103—104°, n_D^{27} 1,2805. Der Rückstand im Reaktionskolben wurde mit verd. H_2SO_4 1 Stde. gekocht und das Hydrolysat mit Äther extrahiert, wodurch 10 g Perfluoroktansäure zurückgewonnen wurden. Die Ausb. betrug demnach 84,4% d. Th.



1,1-Dihydroperfluorbutylamin

a) Aus Amid: 44,4 Lithiumalanat (1,17 Mol) wurden in 500 ml Äther suspendiert und auf 0° gekühlt. Dazu wurde eine Lösung von 100 g Perfluorbuttersäureamid (0,469 Mol) in 500 ml Äther bei 0—5° unter Rühren langsam

zugetropf. Anschließend wurde 2 Stdn. ohne Kühlung in N_2 -Atmosphäre gerührt. Das überschüssige $LiAlH_4$ wurde unter Eiskühlung zuerst mit 50 ml Äthanol (tropfenweise Zugabe) anschließend mit 100 ml Wasser zersetzt. Nach Zugabe von 600 ml 50proz. NaOH wurden der Äther und das entstandene Amin gemeinsam abdestilliert (bis das Destillat eine Siedetemp. von 100° erreicht). Das Destillat wurde mit konz. HCl neutralisiert und im Vak. am Wasserbad eingedampft, wobei 90 g rohes 1,1-Dihydroperfluorbutylamin-Hydrochlorid erhalten wurden. Das aus dem Salz mit 50proz. NaOH in Freiheit gesetzte Amin destillierte bei 68° als klare Flüssigkeit über. n_D^{21} 1,3037 (Lit.⁵: Sdp. 68° , n_D^{20} 1,298). Ausb. 63,5 g = 68%. Verwendet man äquimolare Mengen an Lithiumalanat oder 50% Überschuß, so sinkt die Ausbeute an Amin stark ab.

b) Aus Nitril: 49 g Perfluorbuttersäurenitril (0,25 Mol) wurden mit 11 g Lithiumalanat (0,29 Mol) analog obigem Versuch umgesetzt und das Reaktionsgemisch nach derselben Methode aufgearbeitet. Statt Zutropfen in Ätherlösung läßt sich das Nitril auch gasförmig einleiten.

Erhalten wurden 52 g Hydrochlorid und daraus 42,4 g Amin (= 83%) vom Sdp. $67-68^\circ$, n_D^{25} 1,3004. Gemäß Titration mit $HClO_4$ in Eisessig war die Reinheit 99,4%.

1,1-Dihydroperfluoroctylamin

a) Aus Amid: Zu 24 g Lithiumalanat (0,63 Mol) und 250 ml Äther wurde unter N_2 bei $0-5^\circ$ eine Lösung von 87 g Perfluoroktansäureamid (0,21 Mol) zugetropf. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, unter Kühlung mit 40 ml Äthanol und 200 ml Wasser zersetzt und durch Zugabe von 100 ml konz. HCl das Hydrochlorid gefällt. Das Salz wurde abfiltriert, mit 50proz. NaOH versetzt, das Amin ausgeäthert und destilliert. Sdp. $151-152^\circ$, n_D^{20} 1,3109 (Lit.⁵: Sdp. 146°), Ausb. 52 g = 62%.

b) Aus Nitril: 71,9 g Perfluoroktansäurenitril (0,153 Mol) wurden mit 10 g $LiAlH_4$ (0,25 Mol) wie im obigen Versuch umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zersetzung mit Alkohol und Wasser mit NaOH stark alkalisch gemacht, die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Es wurden 55,6 g Amin vom Sdp. $151-152^\circ$, n_D^{20} 1,3092 erhalten (= 76,5%). Titration mit $HClO_4$ in Eisessig zeigte eine Reinheit von 99,8%.

1,1-Dihydroperfluorbutylisocyanat

17,9 g 1,1-Dihydroperfluorbutylamin wurden in 60 ml Tetramethylsulfon* gelöst und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr fällt und HCl durch den Kühler entweicht. Dann wurde ein kräftiger Strom von $COCl_2$ eingeleitet, die Temp. langsam auf 65° gesteigert und $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei dieser Temp. phosgeniert. Nach 40 Min. war klare Lösung eingetreten. Dann wurde anstelle des Phosgens N_2 eingeleitet und 4 Stdn. auf $80-90^\circ$ erwärmt. Fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches ergab 14,9 g Isocyanat vom Sdp. $94-95^\circ$ (Lit.⁴: Sdp. 91°). Die Substanz enthielt 0,2% Cl, was einem Gehalt von 1,5% an $C_3F_7CH_2NHCOCI$ entspricht.

Bei Versetzen mit Wasser bildet sich aus dem Isocyanat der kristalline N,N' -Bis-(1,1-dihydroperfluorbutyl)-harnstoff, der nach Umkristallisation aus wäßr. Äthanol bei $120-121^\circ$ schmilzt (Lit.⁴: Schmp. 121°).

* Tetramethylsulfon wurde durch Hydrierung von Butadiensulfon über Raney-Nickel hergestellt (siehe auch U. S. Pat. 2233999 sowie Fr. Pat. 847254).

N-(1,1-Dihydroperfluorbutyl)-äthylurethan

13,3 g 1,1-Dihydroperfluorbutylisocyanat (0,059 Mol) wurden unter Eiskühlung mit 2,8 g Äthanol (0,061 Mol) versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vak. destilliert. Erhalten wurden 14,15 g vom Sdp.₂₈ 94—96°, Schmp. (aus Petroläther) 35°. Ausb. 88%.

$C_7H_8F_7NO_2$ (271,2). Ber. N 5,17. Gef. N 5,14.

1,1-Dihydroperfluoroktylisocyanat

42,4 g 1,1-Dihydroperfluoroktylamin (0,106 Mol) wurden in 120 ml Tetramethylsulfon unter Rühren dispergiert und durch Einleiten von trockenem HCl in das Hydrochlorid übergeführt. Die Suspension wurde unter Einleiten von $COCl_2$ langsam auf 80° erwärmt (Schaumbildung!) und bei dieser Temp. noch 1 Stde. phosgeniert. Die klare Lösung wurde unter Durchleiten von N_2 1 Stde. unter Rückfluß auf 100—140° erwärmt und anschließend über eine kurze Kolonne destilliert. Bei 166—168° gingen 35 g Isocyanat über (Lit.⁴: Sdp. 167°). Die Substanz enthielt 0,2% Cl, was einem Gehalt von 2,5% $C_7F_{15}CH_2NHCOC$ entspricht. Ausb. 77,6%; n_D^{20} 1,3192.

Durch Kochen des Isocyanats mit 15 Gew.% Tetraäthylzinn und anschließende Rektifikation konnte der Chlorgehalt nicht vermindert werden. Durch Kochen des Isocyanats mit 15 Gew.% Tetramethylsulfon und anschließende Rektifikation wurde der Chlorgehalt auf 0,1% gesenkt.

Beim Versetzen des Isocyanats mit Wasser erhält man den *N,N'*-Bis-(1,1-dihydroperfluoroktyl)-harnstoff, der nach Umkristallisation aus Äthanol—Wasser bei 126° schmilzt.

$C_{17}H_{16}F_{30}ON_2$ (824,2). Ber. N 3,40. Gef. N 3,2.