

ISOMERISIERUNG VON DIMEREN UND TRIMERN DES
HEXAFLUORPROPENS

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN EINES TETRAMEREN

Thomas Martini und Sigmar P. v. Halasz

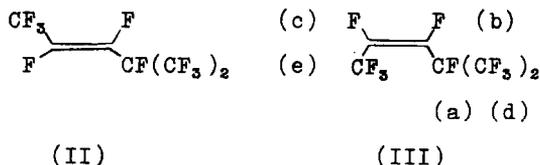
Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,

D-623 Frankfurt (Main) 80

(Received in Germany 8 March 1974; received in UK for publication 8 May 1974)

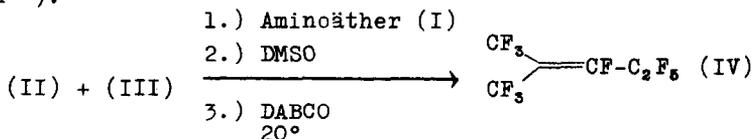
Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von Dimeren und Trimeren des Hexafluorpropens ¹).

Dabei entstanden beim Einleiten des Fluorolefins in eine Lösung von Tris-[2(2H-hexafluorpropoxy)äthyl] amin (I) in Acetonitril mit 86 proz. Selektivität Perfluor-(4-methyl-trans-2-penten) (II). Durch ¹⁹F-NMR-Untersuchungen ²) ließ sich zeigen, daß (II) noch zusätzlich 5 % Perfluor-(4-methyl-cis-2-penten) (III) enthält.



¹⁹F-NMR für (III) (CFCl₃ als int. Stand.) δ = -186 (a), -139 (b), -136 (c), -75 (d), -65 (e) ppm; J_{ae} = 36 Hz.

Wir fanden, daß (II) und (III) durch 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan [DABCO] in Gegenwart von (I) in DMSO glatt in Perfluor(2-methyl-2-penten) (IV) übergeführt werden können ³).



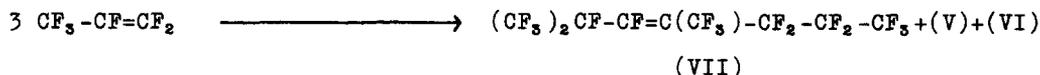
Ohne die lösungsvermittelnde Wirkung von (I) erfolgt keine Isomerisierung.

Wie berichtet ¹), führt die Oligomerisierung von Hexafluorpropen in Acetonitril und in Gegenwart von (I) und Triäthylamin in der Hauptsache zu einem Gemisch aus Perfluor(3-isopropyl-4-methyl-2-penten) (V) und Perfluor(3-isopropyl-2-methyl-2-penten) (VI) im Verhältnis 1:2,2. Verwendet man dagegen DMSO als Lösungsmittel und DABCO als Zusatznucleophil, so besteht die gebildete Trimerenfraktion zu 76% aus Perfluor(2.4-dimethyl-3-hepten) (VII)

1. Aminoäther (I)

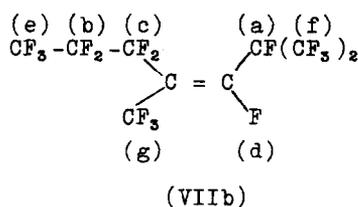
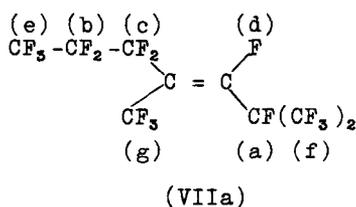
2. DABCO

3. DMSO



(V) und (VI) lassen sich unter gleichen Bedingungen über Abbauprodukte wie Hexafluorpropen und (IV), welche in Form ihrer HF-Additionsprodukte abgefangen werden können, in (VII) überführen.

(VII) erweist sich gaschromatographisch einheitlich, jedoch zeigt die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie, daß wahrscheinlich ein Gemisch aus (VIIa) und (VIIb) im Verhältnis 3,1:1 vorliegt ²).

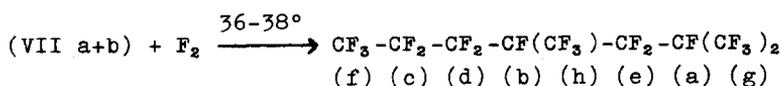


¹⁹F-NMR für (VIIa) (CFCl₃ als int. Stand.) δ = -181 (a), -125 (b), -106 (c),
-87 (d), -80 (e), -72 (f),
-51 (g) ppm; J_{ag} = 45 Hz.

(VIIb)

δ = -181 (a), -121 (b), -101 (c),
-84 (d), -80 (e), -72 (f),
-56 (g) ppm.

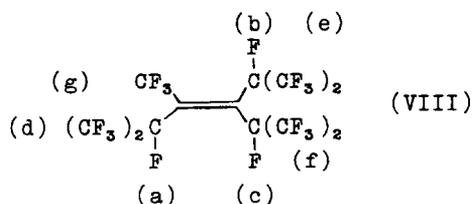
(VII a+b) können durch Elementarfluorierung ¹) quantitativ in Perfluor-(2.4-dimethyl-heptan) übergeführt werden.



^{19}F -NMR (CFCl_3 als int. Stand.) $\delta = -182$ (a+b), -124 (c), -112 (d), -104 (e), -81 (f), -72 (g) und -70 (h) ppm.

$J_{fd} = 12.4$; $J_{ge} \approx J_{gb} \approx 11.3$; $J_{he} \approx J_{ha} \approx J_{hd} \approx J_{hc} \approx 12.6$ Hz

Die Oligomerisierung von Hexafluorpropen im System Acetonitril-Triäthylamin-Aminoäther (I) bei 50° führt neben den bereits erwähnten Perfluorpentenen (V) und (VI) noch mit ca. 5 % Ausbeute zu einem über 160° siedenden Anteil, welcher zu 85 % aus dem strukturell einheitlichem Tetrameren (VIII) des Hexafluorpropens besteht. Führt man die Umsetzung bei 60 - 70° durch, so enthält der etwa 20 % des Gesamtoligomerisats betragende, über 160° siedende Anteil 21 % an Tetrameren und überwiegend drei verschiedene Verbindungen, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektren mit $\text{C}_{14}\text{F}_{26}$ bestimmt wurde. Die Struktur des bei 169° siedenden neuen Tetrameren konnte eindeutig durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

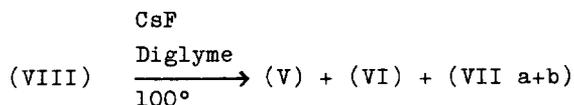


^{19}F -NMR für (VIII) (CFCl_3 als int. Stand.)

$\delta = -164,4$ (a, Sept. breit), $-155,3$ (b, Dubll. von Quart.), -148 (c, Dubll. von Sept.), $-70,5$ (d, Multipl.), -70 (e, Dubl.), -69 (f, Dubl. breit) und $-52,6$ (g, Septt. v. Dubl.) ppm.

$J_{bg} = 67,7$; $J_{af} = 45,2$; $J_{ce} = 37,2$; $J_{bc} = 14,7$; $J_{bg} = 11,3$ Hz.

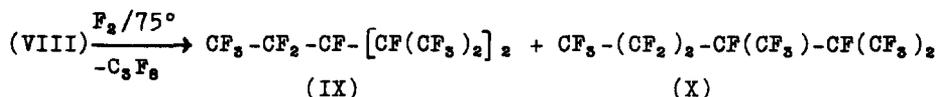
Eine F^\ominus -katalysierte Isomerisierung von (VIII) gelingt nicht, vielmehr reagiert das Olefin in Gegenwart von CsF in Diglyme unter Spaltung von C-C-Bindungen und unter Abspaltung von Hexafluorpropen zu einem Isomerengemisch von C_9F_{18} .



Der größte Teil des aus (VIII) abgespaltenen Hexafluorpropens wird während der Reaktion anionisch zu Trimeren oligomerisiert. In einem ergänzenden Isomerisierungsversuch konnte nachgewiesen werden, daß sich (V) und (VI) auch mit CsF

in Diglyme in (VII a+b) überführen lassen.

Während die Elementarfluorierung der oben genannten Trimeren bei Raumtemperatur glatt zu den entsprechenden Perfluornonanen führt ¹⁾, wird (VIII) bei 20° von Fluor nicht angegriffen. Bei 75° erhält man unter Abspaltung von C₃F₈ in Ausbeuten von 18 bzw. 9 % die Perfluornonane (IX) und (X).



Die Reaktionen des Tetrameren sowohl mit F[⊖]-Ionen als auch mit F-Radikalen zeigen, daß die der CF₃-Gruppe benachbarte, bei der Oligomerisierung schwer einführbare dritte Perfluorisopropylgruppe nur schwach an das C₉F₁₇-Gerüst gebunden ist. Ein Grund für diese bei den Trimeren nicht festgestellte schwache C-C-Verknüpfung ist die dichte räumliche Anordnung des Moleküls, die zu Spannung im Kohlenstoffgerüst führt. Anhand von Kalottenmodellen läßt sich die enge Packung demonstrieren; die ermittelten ¹⁹F-Kopplungen lassen auf eine starke Hinderung der freien Drehbarkeit der Liganden der C=C-Zentralgruppe schließen.

¹⁾ S.P.v.Halasz, F.Kluge und Th.Martini, Chem. Ber. 106, 2950 (1973).

²⁾ Eine ausführliche Diskussion der ¹⁹F-NMR-Spektren wird von C.Schumann, Farbwerke Hoechst, publiziert.

³⁾ Siehe auch W.Brunskill, W.T.Flowers, R.Gregory und R.N.Haszeldine, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 1444.