

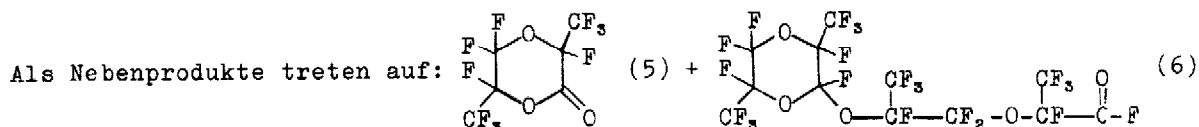
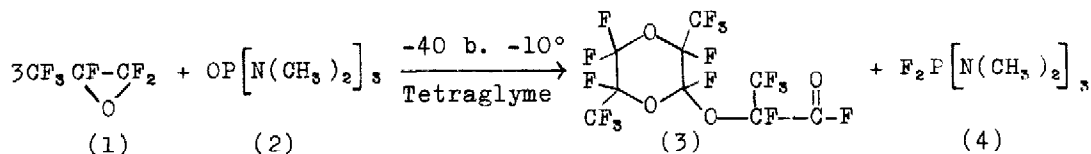
DIE UMSETZUNG VON HEXAMETHYLPHOSPHORSAEURETRIAMID MIT HEXAFLUORPROPENEPOXID

Thomas Martini  
Hoechst AG, D 6230 Frankfurt (Main) 80

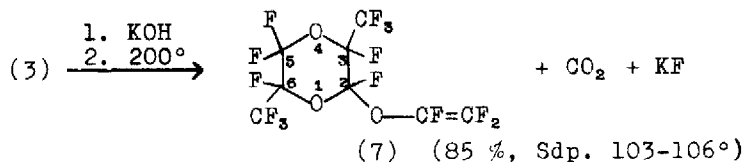
(Received in Germany 15 March 1976; received in UK for publication 23 April 1976)

Hexafluorpropenepoxid(1) reagiert mit zahlreichen Nucleophilen, wobei der Angriff überwiegend am mittleren C-Atom erfolgt<sup>1</sup>).

Wir untersuchten die Umsetzung von (1) mit Derivaten der Phosphorsäure. Dabei zeigte sich, daß Hexamethylphosphorsäuretriamid(2) mit (1) in einem aprotisch polaren Lösungsmittel wie Diglyme oder Tetraglyme bereits bei -40° in einer schnellen und exothermen Reaktion wie folgt reagiert:



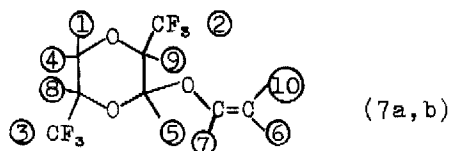
(3) läßt sich sehr leicht in den entsprechenden Vinyläther (7) überführen, dessen Struktur mittels NMR- und Massenspektren<sup>2</sup>) festgelegt werden konnte.



Der Strukturbeweis von (7) beinhaltet gleichzeitig den Beweis von (3). (7), ein Perfluor-3.6-dimethyl-1.4-dioxanyl-2-vinyläther fällt als Isomerengemisch von drei Komponenten im Verhältnis a:b:c = 25:5:70 an. Durch präparative Gaschromatographie<sup>3</sup>) können a und c rein erhalten werden. Die <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen lassen auf folgende Substituentenanordnung schließen:

- (7a) 2.3-cis; 3.6-trans; 6.2-trans  
(7b) 2.3-trans; 3.6-trans; 6.2-cis

<sup>19</sup>F-NMR(CFCl<sub>3</sub> als int. Standard):



(7a):  $\delta = -77.0$  (1);  $-81.3$  (2);  $-82.0$  (3);  $-87.8$  (4);  $-82$  (5);  $-116.5$  (6);  $-122.1$  (7);  $-131.9$  (8);  $-132.5$  (9);  $-135.4$  (10) ppm.

J [ (3-1)=13.8; (4-1)=156; (4-3)=5.8; (5-2)=13; (7-2)=1.6; (7-5)=6.2; (7-6)=84; (8-1)=17; (8-2)=1.5; (8-3)=1.5; (8-5)=17-19; (9-1)=23; (9-3)=2.0; (9-4)=13; (9-5)=20; (10-5)=6.4; (10-6)=66.2; (10-7)=112 ] Hz.

(7b):  $\delta = -77.2$  (1);  $-81.39$  (2);  $-82.05$  (3);  $-88.12$  (4);  $-103.86$  (5);  $-114.43$  (6);  $-122.0$  (7);  $-131.86$  (8);  $-132.68$  (9);  $-136.80$  (10) ppm.

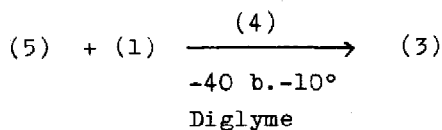
J [ (3-1)=13.0; (4-1)=156; (4-3)=6.0; (5-2)=5.6; (7-2)=2.0; (7-5)=8.4; (7-6)=84.8; (8-1)=18.0; (8-4)=10.2; (9-1)=23; (9-2)=2.0; (9-3)=2.0; (9-4)=13; (9-7)=14.6; (10-5)=5.2; (10-6)=66.4; (10-7)=112.2; (10-9)=16.0 ] Hz.

Massenspektrum:  $m/e = 410(M)^+$ ,  $391(M-F)^+$ ,  $313(M-C_2F_5O)^+$ ,  $169(C_3F_7)^+$ ,  $119(C_2F_5)^+$ ,  
(Charakt. Fragmente)  $100(C_2F_4)^+$ ,  $97(C_2F_5O)^+$ ,  $69(CF_3)^+$ .

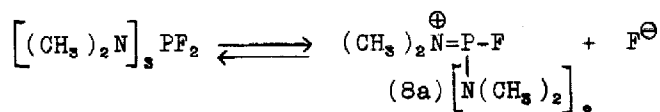
IR in Substanz : 1837w, 1362sh, 1345s, 1310s, 1285sh, 1240ss, 1180s, 1127s, 1100sh,  
 $cm^{-1}$  1040s, 847, 807, 765, 745 alle w.

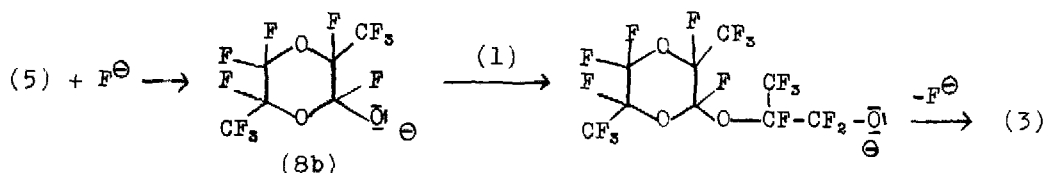
(3) ein Perfluor- $\alpha$ (2-oxa-3.6-dimethyl-1.4-dioxan)propionsäurefluorid ist seiner Bruttozusammensetzung nach ein um zwei F-Atome vermindertes und mit einem zusätzlichen O-Atom versehenes Trimeres von (1). Die Bildung von (4), Trisdimethylaminodifluorphosphoran, zeigt, daß der P-gebundene Sauerstoff von (2) durch zwei Fluor ersetzt und bei (3) bzw. (5) und (6) eingebaut wird.

Die Reaktion (1)+(2)  $\longrightarrow$  (3)+(4) verläuft über mehrere Zwischenstufen, wobei (5), ein Perfluor-2-oxo-3.6-dimethyl-1.4-dioxan <sup>4</sup>) als solche isoliert und in Gegenwart von (4) mit (1) nach (3) umgesetzt werden kann.



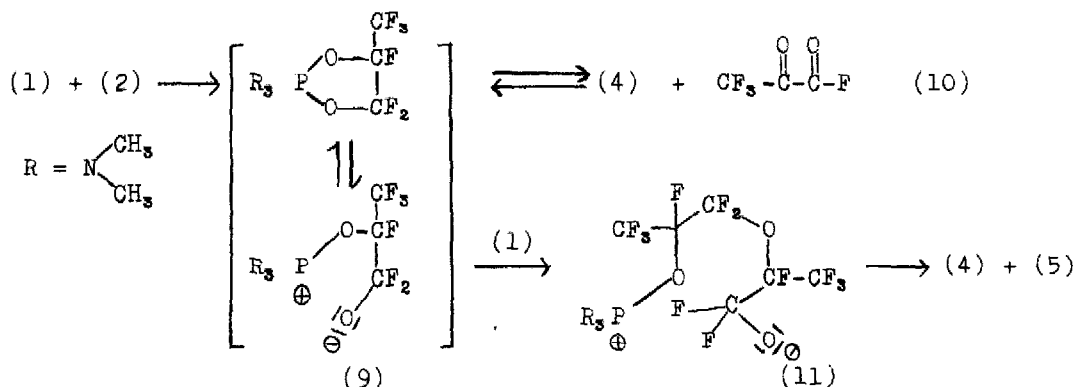
Möglicherweise liegt (4) unter den angewandten Bedingungen (aprotisch polares Lösungsmittel) in seiner dissoziierten Form vor und nucleophiler Angriff von  $F^-$  an der CO-Gruppe von (5) führt zum Perfluoralkoholat anion (8b) mit (8a) als Gegenion. Anlagerung eines Epoxides an (8b) und Abspaltung von  $F^-$  ergibt (3).





Die Bildung von (5) kann wie folgt interpretiert werden:

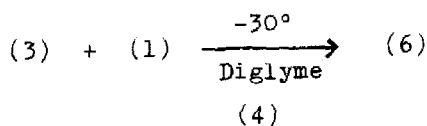
Ein nucleophiler Angriff der polarisierten P=O-Gruppierung von (2) am mittleren C-Atom von (1) führt zu dem Phosphoran (9), welches entweder mit (4) und Perfluorbrenztraubensäurefluorid(10) in einem reversiblen Prozeß verbunden ist, oder aber in seiner offenkettigen Form <sup>5)</sup> ein weiteres Molekül (1) zu (11) addiert. O-F-Austausch am Phosphor würde dann (4) und (5) ergeben.



Läßt man bei  $-10^\circ$  (10) mit (4) in Diglyme reagieren und leitet anschließend bei  $-30^\circ$  das Epoxid(1) in das Reaktionsgemisch ein, so werden pro Molekül (10) zwei Molekeln(1) unter Bildung von (3) aufgenommen. Dies ist eine weitere Erklärung für die Tatsache, daß es nicht gelingt (10) oder dessen Dimeres bei der Titelreaktion auch nur in Spuren abzufangen.



Das bei der Umsetzung  $(1)+(2) \longrightarrow (3)+(4)+(5)$  noch zusätzlich auftretende (6) entsteht durch eine wie oben beschriebene (4)-katalysierte Addition von (1) an (3), was durch einen Ergänzungsversuch nachgewiesen werden konnte.



Experimentelles.

Perfluor- $\alpha$ (2-oxa-3,6-dimethyl-1,4-dioxan)propionsäurefluorid (3), Perfluor-2-oxo-3,6-dimethyl-1,4-dioxan (5) sowie (6) und (4)

In eine Lösung aus 300 g Hexamethylphosphorsäuretriamid (2) (1.67 Mol) in 300 ml Tetraglyme werden 1400 g Hexafluorpropen-Hexafluorpropenepoxid-Gemisch (35:65) bei  $-30^{\circ}$  eingeleitet. Es wird zwei Stunden nachgerührt und die beiden Phasen bei  $-5^{\circ}$  voneinander getrennt.

Destillation der unteren Phase:	28 g (5) Sdp. $70.5^{\circ}$	(5.4 %)
	647 g (3) Sdp. $115-118^{\circ}$	(81.2 %)
	48 g (6) Sdp. $160-163^{\circ}$	(4.4 %)
		bezogen auf (2)

Destillation der oberen Phase: 257 g (4) Sdp.  $22^{\circ}/0.4$  Torr.

Entsprechend dem Fluorresonanzspektrum enthält das Destillat noch 10-15 % Verunreinigung. Wiederholte Füllkörperkolonnendestillation führt jedoch zu reinem (4).

Literatur

- 1) P.Tarrant, C.G.Allison und K.P.Barthold in Fluorine Chemistry Reviews Band 5, S 77, (Herausgeber: P.Tarrant) Marcel Dekker Inc. New York 1971 und dort zitierte Literatur.
- 2) F.Cavagna, C.Schumann und H.Rehling, alle Hoechst AG.
- 3) 8 m 10 % Akulan<sup>®</sup> V 60 auf Chromosorb W-AW-DMCS,  $60^{\circ}$  isotherm, 2 atü  $N_2$ .
- 4) Bereits beschrieben von Du Pont de Nemours and Company (Erfinder: F.Selman), US-Patent 3 450 716 (17. 6. 69) C.A.71 P 112 908 z.
- 5) J.A.Gibson, G.V.Röschentaler und R.Schmutzler, J.Chem.Soc. (Dalton Trans.) 1975 (10), 918.