

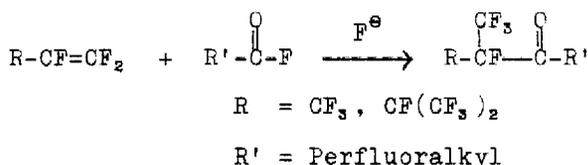
DARSTELLUNG FLUORHALTIGER CARBONYLAETHER

Thomas Martini

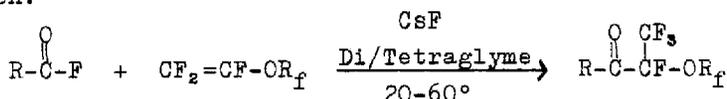
Hoechst AG, D 6230 Frankfurt (Main) 80

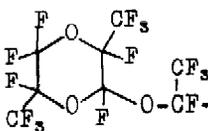
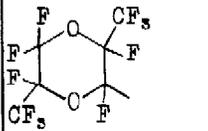
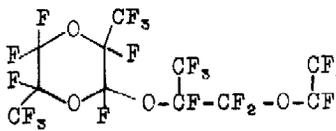
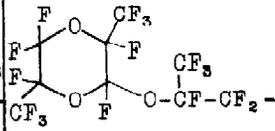
(Received in Germany 15 March 1976; received in UK for publication 23 April 1976)

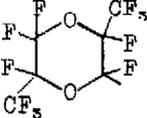
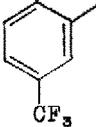
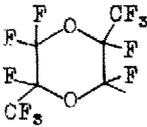
Perfluorierte Olefine wie Hexafluorpropen oder Octafluorisobutylen reagieren in Gegenwart von  $F^-$  als Katalysator mit Acylfluoriden unter Bildung fluorhaltiger Ketone <sup>1</sup>).



Kolenko und Mitarbeiter beschreiben die  $F^-$ -katalysierte Addition von Perfluormethyl- und Perfluorpropylvinyläther an teil- oder perfluorierte einfache Säurefluoride bei 180-250° <sup>2</sup>). Wir fanden, daß im System Di- bzw. Tetraäthylenglykoldimethyläther/CsF die Darstellung von fluorhaltigen Carbonyläthern unter wesentlich milderen Bedingungen (20-60°) durchzuführen ist. Nach diesem Verfahren lassen sich insbesondere hochmolekulare Perfluorvinyläther und Säurefluoride zur Umsetzung bringen.



R <sup>s</sup> )	R <sub>f</sub>	Nr.	Keton Sdp.	Ausbeute %
		(1)	217-221°	82.5
		(2)	105-107°/0.4 Torr	59
$nC_3F_7-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-$	$nC_3F_7-O-CF_2-CF_2-$	(3)	61°/0.3 Torr	70

R <sup>3</sup> )	R <sub>F</sub>	Nr.	Keton Sdp.	Ausbeute %
$nC_3F_7-O-\overset{CF_3}{\underset{ }{CF}}-CF_2-O-\overset{CF_3}{\underset{ }{CF}}-$	$nC_3F_7-$	(4)	180-185°	54
$nC_3F_7-O-(C_3F_6-O)_2-\overset{CF_3}{\underset{ }{CF}}-$	$nC_3F_7-O-C_3F_6-O-\overset{CF_3}{\underset{ }{CF}}-CF_2-$	(5) <sup>4</sup>	267-271°	92.4
$nC_3F_7-O-(C_3F_6-O)_x-\overset{CF_3}{\underset{ }{CF}}-$ x ~ 5-9	$nC_3F_7-O-(C_3F_6-O)_{x-1}-\overset{CF_3}{\underset{ }{CF}}-CF_2-$ x ~ 5-9	(6)	200-270°/0.3 Torr	60
		(7)	63-64°/0.3 Torr	82.5
		(8)	61.5-62.5°/0.05 Torr	79

IR-Spektren : C=O-Valenz: (1)-(6) 1680; (7) 1705; (8) 1710.  
(in Substanz)  
cm<sup>-1</sup>

Massenspektren : (1) m/e = 886(M)<sup>+</sup>; 867(M-F)<sup>+</sup>; 817(M-CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 770(M-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sup>+</sup>; 704  
(Charakt.Fragmente) (M-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 557(M-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 313(C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>;  
247(C<sub>5</sub>F<sub>9</sub>O)<sup>+</sup>.

---

(2) m/e = 1218(M)<sup>+</sup>; 1199(M-F)<sup>+</sup>; 789(M-C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 479(C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>;  
413(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>.

---

(3) m/e = 911(M-F)<sup>+</sup>; 811(M-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sup>+</sup>; 745(M-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O)<sup>+</sup>; 645(M-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>O)<sup>+</sup>;  
479(C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 451(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 413(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>;  
335(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>O)<sup>+</sup>.

---

(4) m/e = 745(M-F)<sup>+</sup>; 695(M-CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 645(M-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sup>+</sup>; 579(M-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O)<sup>+</sup>;  
479(C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 413(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 335(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>O)<sup>+</sup>;  
169(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sup>+</sup>.

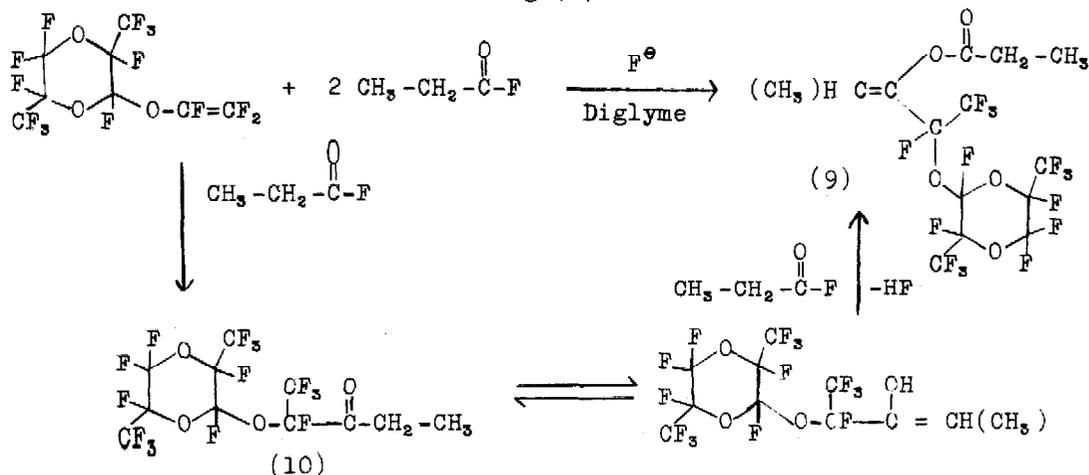
---

(7) m/e = 515(M-F)<sup>+</sup>; 465(M-CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 313(C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 205(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(=O)-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sup>+</sup>;  
105(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sup>+</sup>; 77(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>.

---

(8) m/e = 583(M-F)<sup>+</sup>; 533(M-CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 420(M-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 313(C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>;  
273(M-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 173(CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO)<sup>+</sup>; 145(CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>;  
69(CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>.

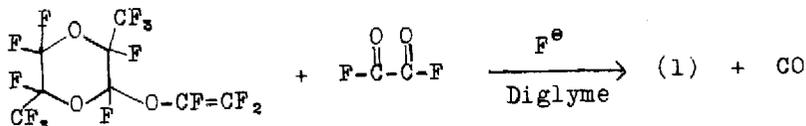
Im Gegensatz zu den oben erwähnten Umsetzungen verläuft die Reaktion von Perfluor-(3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-vinyläther) mit Propionylfluorid unter Verbrauch zweier Molekel Säurefluorid. Dem isolierten Produkt ordnen wir die Struktur (9) zu. Dabei unterliegt das Primärketon (10) in Gegenwart der Base  $F^-$  einer Enolisierung, und anschließende Umsetzung mit einer weiteren Molekel Propionylfluorid ergibt unter HF-Eliminierung (9):



(9) IR (in Substanz): C=O-Valenz 1784s, C=C-Valenz 1687 w  $cm^{-1}$ .  
 Massenspektrum : m/e = 542(M)<sup>+</sup>; 523(M-F)<sup>+</sup>; 486(M-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O)<sup>+</sup>; 466 [M-(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O+HF)]<sup>+</sup>;  
 (Charakt. Fragmente) 446,84\*  $\hat{=}$  486  $\rightarrow$  466+20; 367(M-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>O)<sup>+</sup>;  
 313(C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>.

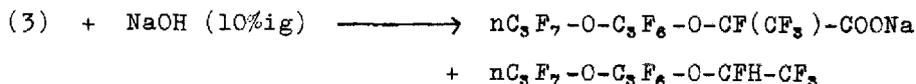
H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\tau$  = 3.78 [2 x d q (Diastereomere), J  $\text{>C=CH(CH}_3\text{)} = 7.6$  Hz, C=CH] 8.34(d, C=C-CH<sub>3</sub>) 8.82 (t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); 7.50(q, J CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> = 8 Hz, CH<sub>2</sub>).

Oxalyldifluorid reagiert mit Perfluorvinyläther zu Monoketoverbindungen. Die Umsetzung ist von CO-Eliminierung begleitet:



Mechanistisch gleichen die beschriebenen Reaktionen der Umsetzung von Säurefluoriden mit Perfluorolefinen<sup>1)</sup>: Anlagerung von  $F^-$  an die Doppelbindung des Vinyläthers ergibt ein Carbanion, welches nucleophil an der polarisierten CO-Gruppe des Säurefluorides angreift und anschließende Abspaltung von  $F^-$  führt zur Bildung des Carbonyläthers.

Die dargestellten perfluorierten Verbindungen sind thermisch sehr stabil. Das während 4 Tage auf 350° erhitzte (3) konnte praktisch unzersetzt zurückerhalten werden. Die Behandlung mit heißer wäßriger NaOH führt dagegen zur glatten Spaltung des Moleküls:



Experimentelles: (Die angegebenen Beispiele sind für die oben erwähnten Umsetzungen illustrativ)

Perfluor-di(1.4-dimethyl-2.5-dioxaoctyl)keton(3)

Zu 40 g CsF und 150 ml Diglyme werden bei 25° 498 g (1 Mol) Perfluor[ $\alpha$ -(1.4-dioxa-3-methyl-heptyl)propionsäurefluorid] zugegeben, eine Stunde bei RT gerührt und mit 403 g (0.933 Mol) Perfluor(2-n-propoxypropylvinyläther) versetzt und 19 Stunden bei 40° intensiv durchmischt. Die sich abscheidende schwere Phase wird destilliert: 615 g (3). (71 % bezogen auf Vinyläther.)

Propionsäureester (9)

177 g Perfluor(3.6-dimethyl-1.4-dioxanyl-2-vinyläther) (0.432 Mol), 70 ml Tetraglyme, 30 g CsF und 45 g (0.592 Mol) Propionylfluorid werden 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 250 ml H<sub>2</sub>O versetzt, die untere Phase abgetrennt und nochmals mit Wasser gewaschen. Destillation des über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Materials ergibt 96 g unumgesetzten Vinyläther und 55 g (9) (52,7% bezogen auf umgesetzten Vinyläther).

Polyätherketon (6)

150 g eines perfluorierten Vinyläthers (Sdp. 123-170°/0.1 Torr), hergestellt durch Thermolyse des K-Salzes der Säure eines Perfluorpolyäthersäurefluorides (Sdp. 93-95°/0.1 Torr)<sup>5)</sup> werden mit 120 g des letzteren sowie 80 ml Diglyme und 30 g CsF versetzt und 48 Stunden bei 60° gerührt. Die sich abscheidende schwerere Phase wird destilliert: 73 g vom Sdp. 130-200°/0.5 Torr sowie 160 g vom Sdp. 200-270°/0.3 Torr.

Literatur

- 1) R.D.Smith, F.C.Fawcett und D.D.Coffman, J.Am.Chem.Soc. 84, 4285 (1962)
- 2) J.P.Kolenko, V.S.Plaschkin, G.F.Cvtschimikov, Zh.Vses.Khim.Obshch.19(1974)707
- 3) Zur Darstellung der Verbindungen mit der Perfluor-3.6-dimethyl-1.4-dioxanylgruppe siehe diese Zeitschrift, vorausgehende Veröffentlichung.
- 4) Massenspektroskopisch wurde die Verbindung an Hand des Decarboxylierungsproduktes bestimmt. Diese Zeitschrift, nachfolgende Veröffentlichung.
- 5) Amerikanisches Patent 3 114 778, Erf. G.G.Fritz, E.P.Moore und S.Seelmann, C.A. 60 P 6750b.