

DIE BELICHTUNG VON PERFLUORCARBONYLAETHERN

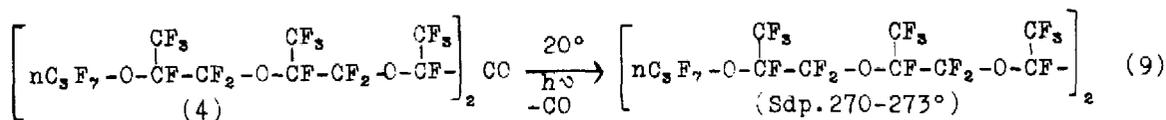
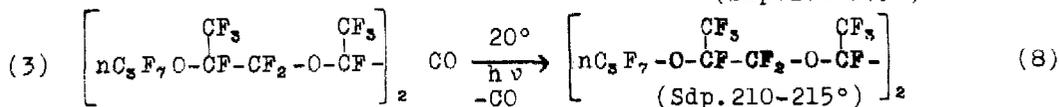
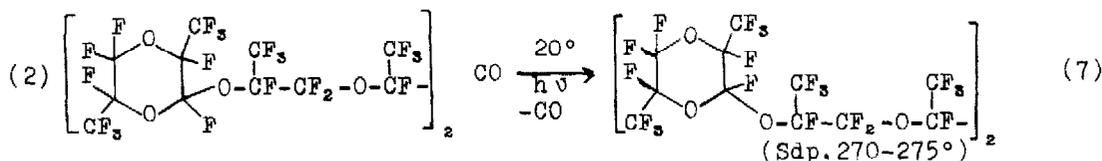
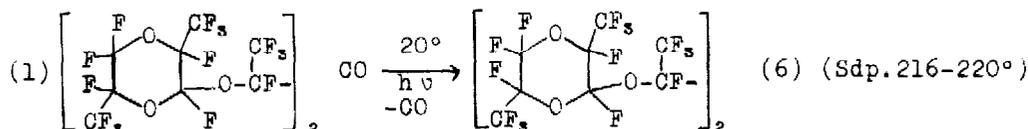
Thomas Martini

Hoechst AG, D 6230 Frankfurt (Main) 80

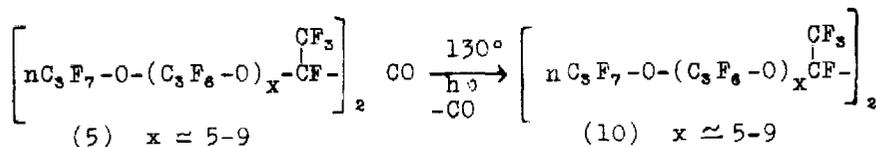
(Received in Germany 15 March 1976; received in UK for publication 23 April 1976)

Die Gasphasenphotolyse von Hexafluoraceton und Decafluordiäthylketon führt unter CO-Eliminierung zur Rekombination der Alkylfragmente und gibt Hexafluoräthan bzw. Decafluorbutan. <sup>1) 2)</sup>

Die Ähnlichkeit der UV-Spektren der perfluorierten Carbonyläther (1)-(4) <sup>3)</sup> ( $\lambda_{\max} = 305-315 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon \approx 25$ ) mit dem Spektrum von Hexafluoraceton ( $\epsilon \lambda_{\max} 309 \text{ m}\mu = 16.9$ ) veranlaßte uns das photochemische Verhalten dieser Carbonyläther zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß die Belichtung <sup>4)</sup> der Ketone (1)-(4) in Substanz bei Raumtemperatur zur nahezu quantitativen Decarbonylierung unter Bildung der entsprechenden Perfluorpolyäther führt:

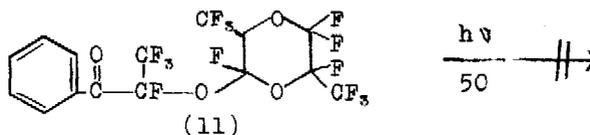


Das Polyätherketon (5) wurde bei 130° belichtet:



Für die dargestellten Polyäther liegen korrekte Analysen, IR- und Massenspektren vor. Die Bildung von (10) konnte durch das Verschwinden der charakteristischen C=O-Valenzschwingung im IR nachgewiesen werden. Allgemein kann man so den Decarbonylierungsprozeß leicht IR-spektroskopisch verfolgen.

Unter den angewandten Bedingungen erwies sich das Keton (11) <sup>3)</sup> photochemisch stabil. Nach 52-stündiger Belichtung bei 50° konnte nur unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückerhalten werden.

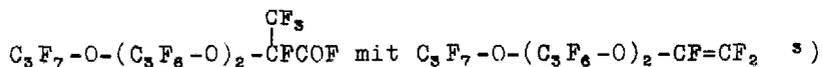


Die folgenden Beispiele sind für das geschilderte Verfahren illustrativ:

1) 234 g des perfluorierten Polyätherketons ( $\overline{MW} \approx 3000$ ) (5), hergestellt durch Umsetzung eines Hexafluorpropenenepoxidpolymeren mit endständiger Vinyläthergruppe mit dem dazu korrespondierenden Säurefluorid <sup>3)</sup> wurden bei 130° sieben Stunden belichtet. Destillative Reinigung des erhaltenen Materials ergab 220 g Perfluorpolyäther (10) vom Sdp. 100-300°/0.5 Torr.

2) Perfluor-(5.8.11.12.15.18-hexamethyl-4.7.10.13.16.19-hexaoxadocosan (9)

533 g Perfluor-di-(1.4.7-trimethyl-2.5.8-trioxaundeca)keton (4), hergestellt durch Umsetzung von



wurden bei 20° 16 Stunden belichtet. Durch anschließende Destillation erhielt man 514 g der Titelsubstanz vom Sdp. 270-273°. (Ausbeute 98.5 %)

Massenspektrum : 1215(M-F)<sup>+</sup>; 1165(M-CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 1146(M-CF<sub>4</sub>)<sup>+</sup>; 1115(M-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sup>+</sup>;

(Charakt. Fragmente) 1049(M-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O)<sup>+</sup>; 949(M-C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>O)<sup>+</sup>;

717(C<sub>13</sub>F<sub>27</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 501(C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>; 385(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>O)<sup>+</sup>; 335(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>O)<sup>+</sup>.

### Literatur

1) P.B.Ayscough und W.R.Steacie, Proc.Roy.Soc.(London), 234, 476 (1956).

2) G.H.Miller, G.O.Pritchard und W.R.Steacie, Zeitschr.Phys.Chem.(Neue Folge) 15, 262 (1958)

3) Zur Darstellung von Perfluorcarbonyläthern siehe diese Zeitschrift, vorausgehende Publikation.

4) Hochdruckbrenner Original Hanau<sup>®</sup> (70 Watt) Q 81 PL 313 oder Q 81 PL 321.