

Hexafluorpropenoxid – eine Schlüsselverbindung der organischen Fluorchemie

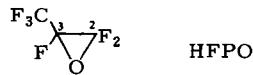
Von Hans Millauer, Werner Schwertfeger und Günter Siegemund*

Professor Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet

Von den wichtigen C₃-Bausteinen der organischen Fluorchemie – Hexafluorpropen, Hexafluoraceton und Hexafluorpropenoxid – ist die letztgenannte Verbindung chemisch am vielseitigsten. Hexafluorpropenoxid (HFPO) bildet ein weiteres Beispiel für die häufig beobachtete Änderung der Reaktivität beim Übergang von Kohlenwasserstoffen zu den perfluorierten Analoga. Die meisten Reaktionen von Hexafluorpropenoxid werden durch den Angriff eines Nucleophils eingeleitet. Die Umlagerung von Hexafluorpropenoxid zu Hexafluoraceton in Gegenwart von Lewis-Säuren ist die Basis für eine Weiterentwicklung der Chemie dieses Bausteins. Außerdem gilt HFPO als günstige Difluorcarben-Quelle. In der technischen organischen Chemie spielt Hexafluorpropenoxid heute eine bedeutende Rolle für die Herstellung hochwertiger Fluorprodukte.

1. Einführung

1959 wurden von der Firma E.I. du Pont de Nemours & Co. Fluorkohlenstoff-epoxide als eine neue Klasse von perfluorierten Verbindungen zum Patent angemeldet, deren industrielle Bedeutung für die Herstellung von hochveredelten perfluorierten Polymeren von Anfang an klar hervortrat. Hexafluorpropenoxid (HFPO, 2,2,3-Trifluor-3-trifluormethyloxiran) hat sich in den vergangenen 25 Jahren als wichtigste Verbindung dieser neuen Klasse erwiesen.



Viele Synthesemethoden und eine Fülle von Reaktionen haben zu einer umfangreichen Chemie von HFPO geführt, die einen neuen Überblick über das Gebiet rechtfertigen. Die vorhandenen Übersichten liegen entweder länger zurück^[1,2] oder sind schwer zugänglich^[3].

2. Allgemeine Eigenschaften von HFPO

HFPO ist ein farbloses, nicht brennbares, schwach riechendes Gas, das bei –27.4°C/1013 mbar siedet. Unter Druck verflüssigt ist HFPO in Abwesenheit von Wasser, Lewis-Säuren oder Basen bei Raumtemperatur stabil. Eine spontane Polymerisation wurde nicht beobachtet. Die thermische Zersetzung tritt erst ab 150°C ein^[2].

HFPO weist einen kürzeren C–O-Abstand als der analoge Kohlenwasserstoff Propylenoxid auf; die C–CF₃-Bindung ist länger als die C–CH₃-Bindung in Propylenoxid. Die Bindungswinkel stimmen etwa überein^[4].

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum ist bekannt^[5]. Das IR-Spektrum zeichnet sich durch eine starke Bande zwischen 1480 und 1620 cm^{–1} mit einem Maximum bei 1550 cm^{–1} aus,

die für perfluorierte Epoxide charakteristisch ist und in manchen Fällen auch zum quantitativen Nachweis dienen kann.

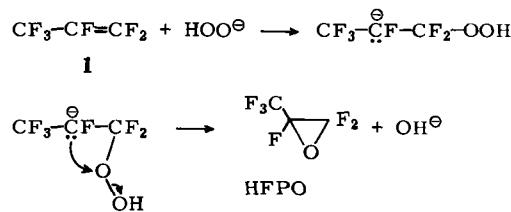
HFPO ist mäßig toxisch. Die Prüfung auf akute Inhalationstoxizität hat eine 4-Stunden-LC 50 von 3700 ppm ergeben^[6]. Im Ames-Test zeigt HFPO keine mutagene Aktivität^[7].

3. Herstellung und Reinigung von HFPO

Alle Syntheseverfahren für HFPO beruhen auf der Umsetzung von Hexafluorpropen 1 – einem technisch zugänglichen Fluorolefin – mit einem sauerstoffübertragenden Oxidationsmittel. Je nach Art des Oxidationsmittels kann man die Epoxidation als nucleophile, elektrophile oder radikalische Reaktion auffassen.

3.1. Nucleophile Synthesereaktionen

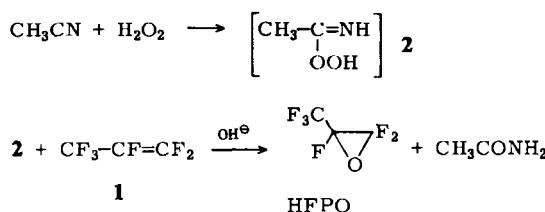
Erstmals wurde HFPO durch Umsetzung von Hexafluorpropen 1 mit 30proz. Wasserstoffperoxid in wäßrig-methanolischer Kaliumhydroxidlösung bei –40°C in ca. 35% Ausbeute erhalten^[8]. Es wird angenommen, daß das Hydroperoxid-Ion, welches ein stärkeres Nucleophil als das Hydroxid-Ion ist, sich bevorzugt an die elektronenarme Doppelbindung addiert. Das resultierende Carbanion stabilisiert sich unter Abspaltung eines Hydroxid-Ions und Ringschluß zum Epoxid^[2].



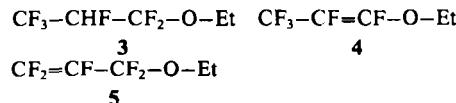
Die Reaktion kann auch in anderen, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln oder in wässriger Lösung in Gegenwart von Natriumperfluoroctanoat durchge-

* Dr. G. Siegemund, Dr. H. Millauer, Dr. W. Schwertfeger
Hoechst Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80

führt werden^[8]. Höhere Ausbeuten (54%) bei verringertem Materialaufwand werden durch langsame Zugabe der Kalilauge zum Reaktionsgemisch erhalten^[9]. Ebenfalls höhere Ausbeuten (ca. 52%) sollen durch gleichzeitige, kontinuierliche Zuführung der Reaktanten erzielt worden sein^[10]. Ein weiteres kontinuierliches Verfahren arbeitet mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung bei pH 7.5–8 in Gegenwart von Acetonitril^[11]. Der Sauerstoff wird dabei durch die intermediär gebildete Acetoperoxyimidsäure 2 oder deren Anion unter Bildung stöchiometrischer Anteile Acetamid übertragen.



Sokolov et al.^[12] untersuchten die Struktur der Nebenprodukte bei der Umsetzung von 1 mit alkalischer, wäßrigeretholischer Wasserstoffperoxidlösung. Ist das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : 1$ größer als 4:1, werden hauptsächlich HFPO und Trifluoracetat erhalten, während sich bei einem Molverhältnis kleiner als 1:1 die Ether 3, 4 und 5 bilden.



HFPO entsteht auch bei der Einwirkung von Hypohalogeniten, insbesondere Natriumhypochlorit, auf 1. Man arbeitet bei pH 9–11 und 15–20°C in Gegenwart von wasserlöslichen, aprotischen Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril oder Diglyme^[13, 14].

Andere Verfahren benutzen ein Zweiphasensystem aus einer wäßrigen Hypohalogenitlösung und einem mit Wasser nichtmischbaren organischen Lösungsmittel. Die Reaktion findet nur in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators oder einer lipophilen Verbindung statt, die Alkali-metall-Ionen komplexiert^[15, 16]. Als organische Phase eignen sich aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe und Chlorfluoralkane, z. B. 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan. Als Katalysatoren werden vor allem quartäre Ammoniumsalze und als Komplexbildner makrocyclische Ether genannt. Auch anionische und nichtionische oberflächenaktive Verbindungen werden als Aktivatoren beschrieben^[17]. Die Umsätze an 1 und die Ausbeuten liegen bei der Hypohalogenit-Methode allgemein höher als bei der Peroxid-Methode.

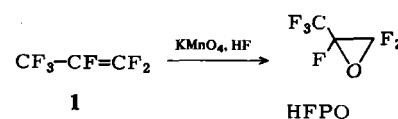
Eine Variante der Hypohalogenit-Methode besteht in der Elektrolyse eines Zweiphasengemisches aus wäßriger Alkalimetallchloridlösung und organischem Lösungsmittel in einer ungeteilten Zelle in Gegenwart von 1 und einem der obengenannten Katalysatoren oder lipophilen Komplexbildner^[18]. Dabei wird das Hypochlorit in der Zelle laufend erzeugt und umgesetzt.

HFPO wird neben viel 1,2-Dichlorhexafluorpropan auch bei der Umsetzung von 1 mit Chlor in Gegenwart

von wäßrigen Basen bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Licht gebildet^[19].

3.2. Elektrophile Synthesereaktionen

Die Epoxidation von Hexafluorpropen 1 unter elektrophilen Bedingungen ist bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden. Belen'kij et al.^[20] erhielten bei der Umsetzung von 1 mit Kaliumpermanganat in wasserfreiem Fluorwasserstoff bei –70°C HFPO in 30% Ausbeute.



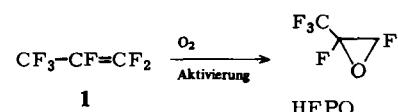
Bei Verwendung von Chromtrioxid in Fluorschwefelsäure beträgt die Ausbeute etwa 55%^[21].

Die anodische Epoxidation von 1 lässt sich ebenfalls dem elektrophilen Reaktionstyp zuordnen. Als Elektrolyte kommen mit 1 gesättigte wäßrige Lösungen aliphatischer Carbonsäuren oder Nitrile und als Leitsalze Nitrate, Perchlorate oder Tetrafluoroborate in Betracht. Als universelles Anodenmaterial eignet sich Platin; in Essigsäure/Salpetersäure-Elektrolyten kann speziell auch eine Bleidioxid-anode verwendet werden^[22, 23]. Das Verfahren wird in einer rohrförmigen Durchflußzelle durchgeführt. Die Materialausbeute beträgt 92%, die Stromausbeute liegt bei 55%^[24, 25].

3.3. Radikalische Synthesereaktionen

3.3.1. Synthesen mit molekularem Sauerstoff

Besonders intensiv wurden Verfahren zur Erzeugung von HFPO mit molekularem Sauerstoff untersucht. Bei diesen Reaktionen ist im allgemeinen entweder eine thermische Aktivierung, die Anwendung energiereicher Strahlung oder der Zusatz von Radikalbildnern erforderlich; bisweilen werden mehrere Methoden kombiniert.

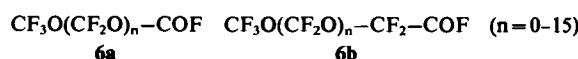


Als Nebenprodukte bilden sich hauptsächlich Carbonyldifluorid, Trifluoracetylfluorid und Hexafluoraceton. Man kann in flüssiger Phase oder in der Gasphase arbeiten.

Die Synthesen in flüssiger Phase finden meistens unter Druck im Autoklaven statt, wobei Sauerstoff zu vorgelegtem 1 gegeben wird. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen bei 100–200°C; die Ausbeuten erreichen 76% bei einem Umsatz von 70%. Häufig wird die flüssige Phase mit einem Lösungsmittel (z. B. Fluorkohlenstoffen oder Chlorfluoralkanen) verdünnt^[26, 27]. Durch Zugabe von 5–500 ppm Benzol oder Diphenylether lässt sich die unerwünschte Umlagerung von HFPO in Hexafluoraceton unterdrücken^[28]. Doppelt so hohe Ausbeuten wie in einem Reaktor aus rostfreiem Stahl erhielten Kartsov et al.^[29] in einem mit Teflon® (du Pont) ausgekleideten Reaktor. Besonders hohe Ausbeuten (90% Selektivität bei 100% Um-

satz) sollen nach einem japanischen Patent^[30] durch Zugebung des Sauerstoffs in kleinen Portionen in Abwesenheit von Aktivatoren erreicht werden. Als Aktivatoren für Sauerstoff sind auch organische Peroxide wie Benzoylperoxid oder Perbenzoësäure-*tert*-butylester^[31] sowie Sauerstoffdifluorid^[32] eingesetzt worden.

Die photoinitierte Umsetzung von 1 mit Sauerstoff in der Gasphase untersuchten *Heicklen* und *Johnston*^[33]. Bei Raumtemperatur und Verwendung von UV-Licht wurden neben HFPO größere Anteile COF₂ und CF₃COF nachgewiesen. *Sianesi*^[34] fand unter ähnlichen Bedingungen lediglich 1% HFPO neben 15% COF₂, 37% CF₃COF und 47% höhermolekularen Verbindungen des Typs 6.



Auch bei der Einwirkung von Röntgen-Strahlen auf ein 1/O₂-Gemisch in der Gasphase wurde HFPO erhalten^[35]. Mehrere Verfahren zur Epoxidation von 1 mit Sauerstoff in der Gasphase über festen Katalysatoren bei 100–350°C sind in der Patentliteratur beschrieben worden. Als Katalysatoren werden entweder vorbehandelte Kieselsäure^[36,37], mit Kupferverbindungen dotierte Träger aus Kieselsäure^[38] oder Kieselsäure/Aluminiumoxid-Gemischen^[39], mit Übergangsmetallen dotierte Zeolithe^[40] oder aus Bariumverbindungen hergestellte Kontakte^[41] beansprucht. Bei Umsätzen zwischen 10 und 40% werden für die Gasphasen-Verfahren Selektivitäten zwischen 30 und 80% genannt.

3.3.2. Synthesen mit anderen Oxidationsmitteln

Organische Hydroperoxyde eignen sich in Gegenwart von Katalysatoren ebenfalls als Sauerstoffüberträger bei der Epoxidation von Hexafluorpropen 1. Mit *tert*-Butylhydroperoxid und Hexacarbonylmolybdän als Katalysator verläuft die Umsetzung in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan bei 70°C und einem Umsatz von 39% mit einer Selektivität von 88%^[42].

Ruff und *Merritt*^[5] erhielten HFPO neben anderen Produkten durch Einwirkung von Sauerstoffdifluorid auf 1 in der Gasphase unter Bestrahlung mit UV-Licht bei 35°C. Die gleiche Reaktion gelingt auch mit Silberdifluorid als Katalysator^[43,44].

3.4. Reinigungsverfahren

Bei den meisten Verfahren zur Herstellung von HFPO begnügt man sich mit einem partiellen Umsatz von Hexafluorpropen 1. Für die Abtrennung von nicht umgesetztem 1, das bei –29.4°C siedet, sind besondere Verfahren notwendig. Im Laboratoriumsmaßstab wird das HFPO/1-Gemisch mit Brom umgesetzt; dabei reagiert 1 zu 1,2-Dibromhexafluorpropan, das destillativ leicht abgetrennt werden kann. Für technische Zwecke wird die Extraktivdestillation als Reinigungsverfahren herangezogen^[45–49]. Als Extraktionsmittel werden u.a. Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dimethoxyethan, Diisopropylether oder Toluol verwendet (Löslichkeit von HFPO und 1 in organischen Lösungsmitteln siehe^[50]).

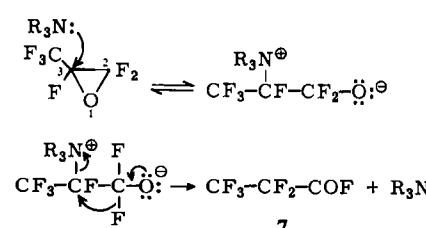
Sehr reines HFPO mit <0.1 ppm HF, <1 ppm H₂O, <0.2% Säurefluorid und <0.01% Hexafluoracetone erhält man, wenn man HFPO nacheinander über Kaliumhydroxid und Calciumhydrid leitet^[51].

4. Reaktionen mit Nucleophilen

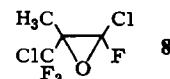
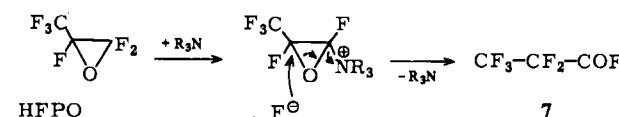
HFPO ist sehr empfindlich gegenüber nucleophilen Reagentien. Mit starken Nucleophilen setzt es sich bereits unterhalb von Raumtemperatur um. Der Angriff findet meistens an C-3 und nur selten an C-2 statt.

Für Reaktionen von HFPO mit sekundären oder tertiären Aminen, die zu Perfluorpropionsäure-Derivaten führen, sind folgende Mechanismen vorgeschlagen worden:

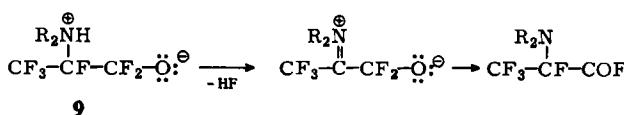
Sianesi et al.^[52] und *Knunyants* et al.^[53] nehmen an, daß tertiäre Amine an C-3 angreifen,



während *Bekker* et al. einen Angriff des Amins an C-2 formulieren und diesen Mechanismus durch analoge Reaktionen am Epoxid 8 untermauern^[54].



Für den Angriff an C-2 spricht auch folgendes: Sekundäre Amine ergeben ebenfalls Perfluorpropionsäure-Derivate. Ein Angriff an C-3 würde jedoch zu einem Betain 9 führen, das unter HF-Eliminierung weiterreagieren sollte.

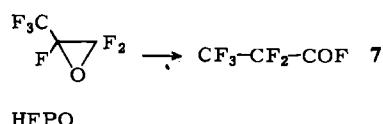


Als Erklärung für das außergewöhnliche Verhalten von sekundären und tertiären Aminen mit HFPO (NH₃ und primäre Amine reagieren meist an C-3; siehe Abschnitt 4.7 und 4.8) wird die zunehmende sterische Hinderung der Amine genannt^[54], die den „normalen“ Angriff nicht mehr zuläßt, sondern als einleitenden Schritt den Austausch eines Fluorid-Ions an C-2 bedingt.

4.1. Isomerisierung von HFPO zu Perfluorpropionsäurefluorid

Eine der häufigsten Reaktionen von HFPO mit Nucleophilen ist die exotherm verlaufende Isomerisierung zu Per-

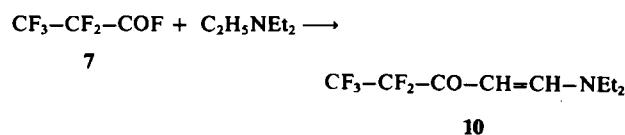
fluorpropionsäurefluorid 7. Folgende Nucleophile sind dabei eingesetzt worden: tertiäre Amine (speziell Triethylamin)^[52, 53, 55-63]; sekundäre Amine^[52, 53]; primäre Amine^[64]; Enamine^[65]; Me₃SiOMe, Me₂Si(OEt)₂^[66]; Halogenid-Ionen (speziell Fluorid-Ionen)^[67-71].



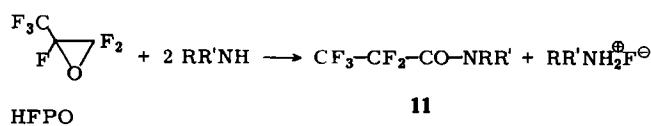
Bei der Isomerisierung in Gegenwart von tertiären Aminen wird das entstehende Säurefluorid 7 meist nicht isoliert, sondern in situ weiter umgesetzt. So können durch Reaktion von 7 mit Alkoholen^[52, 58, 63], Thiolen^[58, 61, 63], Ammoniak^[52], primären Aminen^[58, 60, 61] und 1,2-difunktionellen Ethanen (X-CH₂-CH₂-Y; X, Y=OH, SH)^[62] die entsprechenden Derivate der Pentafluorpropionsäure erhalten werden (siehe auch Abschnitt 4.8).

Das Reaktionsgemisch aus 7 und NEt₃ dient auch als Fluorierungsmittel bei der Herstellung von Carbonsäurefluoriden aus den freien Carbonsäuren^[57, 59].

Triethylamin reagiert aber auch selbst mit 7; dabei entsteht das ungesättigte Keton 10^[55, 56].

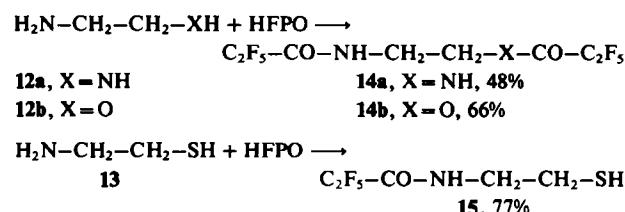


Die Umsetzung von HFPO mit sekundären Aminen liefert Pentafluorpropionsäureamide 11^[52, 53].



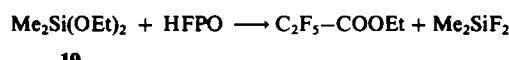
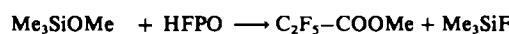
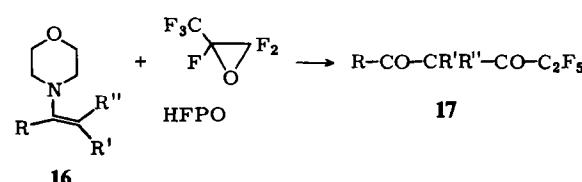
Nach dem von Bekker et al.^[54] vorgeschlagenen Mechanismus ist es allerdings nicht wahrscheinlich, daß diese Reaktion über 7 verläuft.

HFPO wird von den meisten primären Aminen an C-3 angegriffen (siehe Abschnitt 4.7 und 4.8); mit den Aminen 12 und 13 entstehen unter ähnlichen Bedingungen jedoch die Perfluorpropionsäure-Derivate 14 und 15^[64].



Die Reaktion von N-(1-Alkenyl)morpholinien 16 mit HFPO ergibt über 7 die Diketone 17 mit Ausbeuten bis 80%^[65].

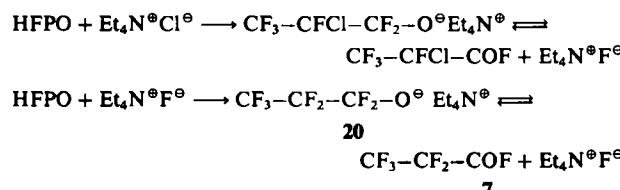
Auch bei der Umsetzung von HFPO mit den Silanen 18 und 19 in Gegenwart von Aktivkohle kann das primär gebildete 7 nicht isoliert werden, da es zum Ester weiterreagiert^[66].



Die durch Fluorid-Ionen katalysierte Umlagerung von HFPO zu 7 wird sowohl in Gegenwart^[67-70, 72] als auch in Abwesenheit^[71] von Lösungsmitteln durchgeführt. So liefert beispielsweise das Überleiten von HFPO über KF/Aktivkohle Perfluorpropionsäurefluorid 7 in über 90% Ausbeute^[71]. Beim Einsatz von Lösungsmitteln hängt die Ausbeute stark vom Lösungsmittel ab^[69].

Es ist nicht immer notwendig, Fluorid-Ionen für die Isomerisierung zuzusetzen; sie werden oft in einer vorgesetzten Reaktion in situ gebildet.

Die Einwirkung von Et₄N[⊕]Cl[⊖] auf HFPO in Dichlormethan liefert z. B. das Propoxid 20, das mit 7 und Et₄N[⊕]F[⊖] im Gleichgewicht steht^[67]. Es ist naheliegend, daß das Chlorid-Ion HFPO nucleophil angreift und irreversibel gebunden wird. Das freigesetzte Fluorid-Ion katalysiert dann die Isomerisierung zu 7.

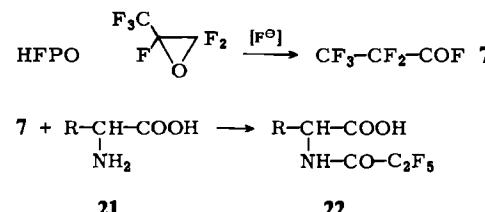


Entsprechendes gilt für die Reaktionen von HFPO mit KCNS, KCNO oder KCN, die ebenfalls zu 7 führen^[72].

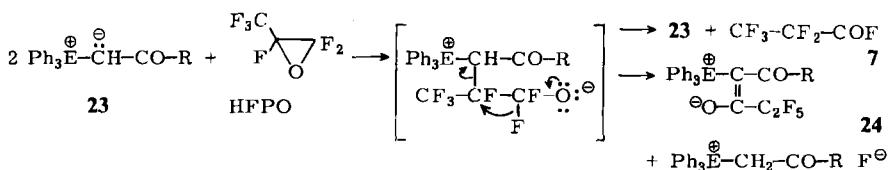
Dagegen wird bei der Umsetzung von HFPO mit Trimethylchlorsilan das entstehende Fluorid-Ion als Fluortrimethylsilan abgefangen, so daß die Bildung von 7 unterbleibt^[66].



Auch bei der Reaktion von Aminosäuren 21 mit HFPO, die zu den acylierten Derivaten 22 führt, nehmen Ishikawa et al. eine Katalyse durch intermedial gebildete Fluorid-Ionen an^[70].



7 wird auch als Zwischenstufe der Umsetzung von Triphenylarsoranen 23a,b oder -phosphoranen 23c,d mit HFPO zu den fluorierten Yliden 24a-d formuliert^[74]. Da-



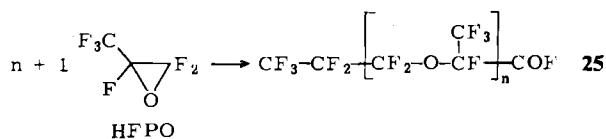
a, E = As, R = OMe; b, E = As, R = Ph; c, E = P, R = OMe; d, E = P, R = Ph

bei greift das Carbanion nucleophil an C-3 von HFPO an und leitet die Isomerisierung zu 7 ein, das dann mit 23 zu 24 reagiert.

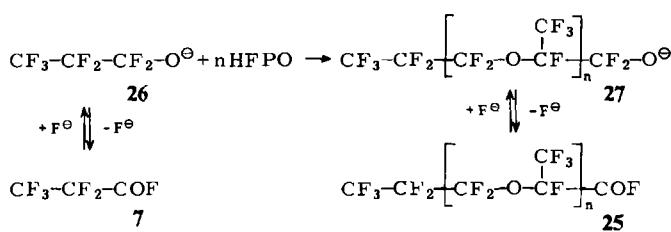
Die früher beschriebene thermische Isomerisierung von HFPO zu 7^[8] konnte durch neuere Untersuchungen^[75] nicht bestätigt werden.

4.2. Oligomerisierung von HFPO

HFPO lässt sich anionisch in Oligomere der allgemeinen Formel 25 überführen. n beträgt mindestens 1, kann aber auch Werte über 100 annehmen.



Einleitender Schritt der Oligomerisierung ist die in Abschnitt 4.1 beschriebene Isomerisierung von HFPO zu Perfluorpropionsäurefluorid 7. Das im Gleichgewicht mit 7 stehende Perfluorpropoxid-Ion 26 greift ein Molekül HFPO an, wobei das Alkoxid-Ion 27 (n=1) entsteht, das in gleicher Weise weiterreagieren kann (n>1) oder durch Abspaltung eines Fluorid-Ions das Säurefluorid 25 (n=1) ergibt.



Der Oligomerisierungsgrad ist vom Katalysatorsystem, den Reaktionsbedingungen und der Reinheit von HFPO abhängig. Stets entstehen Säurefluoridgemische, deren Molekulargewichtsverteilung nur durch besondere Maßnahmen in engen Grenzen gehalten werden kann. Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit dem Mechanismus und der Kinetik der Oligomerisierung sowie mit dem Einfluß des Katalysatorsystems beschäftigt^[69, 76-84].

In Tabelle 1 sind Katalysatorsysteme und die damit erzielten Oligomerisierungsgrade zusammengestellt. Viele dieser Reaktionen wurden in Gegenwart von Hexafluorpropen 1 durchgeführt^[87-89, 91, 93, 96, 97] (weitere Katalysatorsysteme für die Oligomerisierung von HFPO siehe^[100]).

Die Abhängigkeit des Oligomerisierungsgrades von der Natur des Lösungsmittels geht aus Tabelle 2 hervor^[69]. Caesiumfluorid wurde in verschiedenen Lösungsmitteln mit HFPO bei 30 °C und 10⁵ Pa umgesetzt; anschließend bestimmte man die Konzentration der Alkoxid-Ionen 27.

Tabelle 1. Oligomerisierung von HFPO zu 25 in Abhängigkeit vom Katalysatorsystem (siehe Text).

Katalysator	n in 25 (Ausbeute)	Lit.
Aktivkohle	breite Produktverteilung	[85]
CsF/Tetraglyme	> 33 (≥ 85%)	[86, 87]
AgNO ₃ /Acetonitril, Propionitril	1 (86%), 2 (3%)	[88]
Aktivkohle	hauptsächlich höher oligomeres Material	[89]
Ph-NMe ₂ /Tetrahydrofuran	1 (88%)	[90]
(Me ₂ N) ₂ PF ₂ /Diglyme	1 (23%), 2 (34%), > 2 (10%)	[91]
(Me ₂ N) ₂ PF ₂ /Diglyme	1 (12%), 2 (30%), 3 (17%)	[91]
Trialkylsulfoniumsalz/Lösungsmittel	1-3	[92]
Tris(dialkylamino)sulfoniumsalz/Lösungsmittel	1-3	[92]
Tris(dialkylamino)sulfoniumsalz-Me ₂ SIF ₆ /Lösungsmittel	1-3	[92]
(Me ₂ N) ₂ CF ₂ /Diglyme	1 (bis 7%), 2 (bis 59%), 3 (bis 45%)	[93]
(Me ₂ N) ₂ CO/Diglyme, Tetraglyme	1 (bis 77%), 2 (bis 50%), 3 (bis 40%), 4 (bis 44%)	[93, 94]
(Me ₂ N) ₂ CS/Diglyme	1 (13%), 2 (40%), 3 (22%)	[93]
KF/Polyethylenglykol/Glyme	1 (49%), 2 (17%)	[95]
CuCl/Acetonitril/Acrylnitril	1 (bis ≈ 82%)	[96]
CuCl/CuCl ₂ /Acetonitril/Acrylnitril	1 (82.7%), 2 (3.8%), ≥ 3 (11.2%)	[97]
KF/Diglyme	1 (53%)	[98]
CsF/Diglyme/CF ₃ (CF ₂) ₂ O-CF(CF ₃) ₂ -COF	1 (83%)	[99]
CsF/Diglyme	1 (52%)	[99]
KF/[18]Krone-6/Diglyme	1 (41%), 2 (18%)	[100]

Tabelle 2. Oligomerisierung von HFPO zu 25 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (siehe Text). n und Ausbeuten wurden für die Alkoxid-Ionen 27 bestimmt.

Lösungsmittel	rel. Ausbeute [%]					
	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
Tetrahydrofuran	100					
Acetonitril	88	9	3			
Glyme	71	20	9			
Diglyme	32	31	25	10	2	
Tetraglyme	16	17	21	20	16	10

Der Einfluß des Halogenid-Ions auf die Oligomerisierung von HFPO geht aus Tabelle 3 hervor^[84].

Auch unter Anwendung eines Van-de-Graaff-Generators kann HFPO oligomerisiert werden^[101].

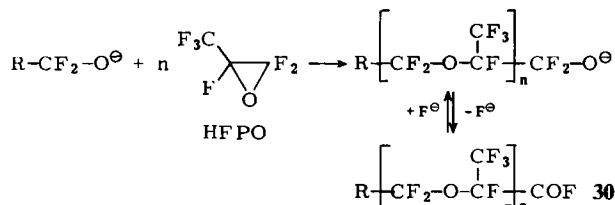
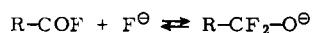
Tabelle 3. Oligomerisierung von HFPO zu **25** in Abhängigkeit vom Halogenid-Ion X^- in KX. Sonstige Bestandteile des Katalysators: CH_3CN als Lösungsmittel; Reaktionsbedingungen: Autoklav, 6 h, 22 °C.

X in KX	Ausbeute [%]				
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
F	6.4	27.0	40.4	23.0	2.7
Cl	26.4	42.1	24.4	5.3	
Br	45.5	41.0	7.3	0.2	
I	75.1	16.9	0.2		

4.3. Reaktionen von HFPO mit fluorierten Alkoxiden

4.3.1. Primäre fluorierte Alkoxide

Primäre fluorierte Alkoxide **28**, die durch Addition eines Fluorid-Ions an ein Carbonsäurefluorid **29** zugänglich sind^[102], können HFPO unter Bildung der Additionsprodukte **30** nucleophil angreifen.



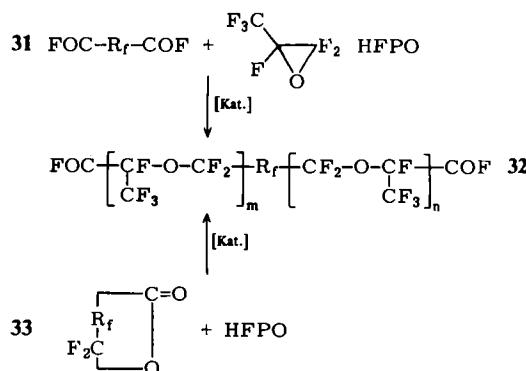
Die in Abschnitt 4.2 beschriebene Oligomerisierung von HFPO ist ein Spezialfall dieser Reaktion und unterscheidet sich von ihr nur dadurch, daß zunächst das Perfluoralkoxid-Ion **26** aus HFPO entsteht. Daher ist es nicht verwunderlich, daß die Oligomerisierung von HFPO zu **25** stets als Nebenreaktion auftritt.

Als Ausgangsverbindungen kommen Säurefluoride **29** mit sehr unterschiedlicher Struktur in Frage. Die Ausbeute an Additionsprodukten **30** hängt unter anderem vom Rest R in **29** und damit von der Stabilität des Fluoralkoxids **28** ab^[102]. Durch spezielle Katalysatorsysteme, welche die Bildung von **28** begünstigen und die Reaktion von HFPO zu **7** oder **25** unterdrücken, ist es jedoch auch bei relativ unreaktiven Säurefluoriden gelungen, befriedigende Ausbeuten an **30** zu erhalten.

In Tabelle 4 sind Säurefluoride **29**, Katalysatorsysteme und Ausbeuten an **30** zusammengestellt. Die Kettenlängen von **30** hängen hauptsächlich vom Molverhältnis **29** : HFPO ab. Meist werden Additionsprodukte **30** mit $n = 1-3$ angestrebt.

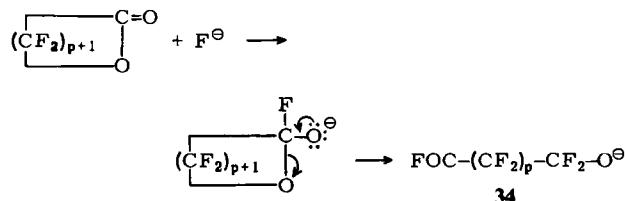
Dicarbonsäuredifluoride **31** können HFPO ein- oder beidseitig addieren^[128]. Es ist gelungen, die Monoadditionsprodukte **32** ($m+n=1$) in hoher Ausbeute herzustellen (R_f ist eine vollständig fluorierte Gruppe). Tabelle 5 enthält die Ergebnisse einiger HFPO-Additionen an **31** (längerkettige Verbindungen siehe z. B. ^[129]).

Perfluordicarbonsäuredifluoride **31** werden auch häufig zur Synthese hochmolekularer Perfluorpolyether verwendet^[51, 76, 80, 132, 133]. In ^[76] wird diese „difiktionelle Oligomerisierung“ von HFPO eingehend behandelt.



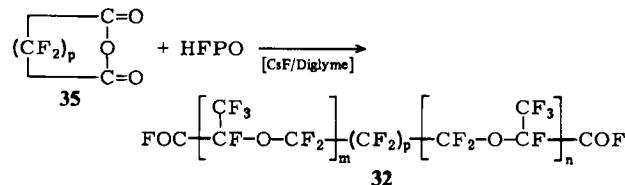
Perfluorierte Lactone **33** reagieren mit HFPO ebenfalls nach diesem Typ^[134]. Es entstehen die gleichen Produkte **32** wie aus den mit **33** isomeren Verbindungen **31** (Tabelle 5).

Vermutlich wird die Reaktion durch die Addition eines Fluorid-Ions an die Carbonylgruppe des Lactons **33** unter Ringöffnung eingeleitet. Das erhaltene Alkoxid-Ion **34** reagiert dann mit HFPO zu **32** ($R_f = (CF_2)_p$).

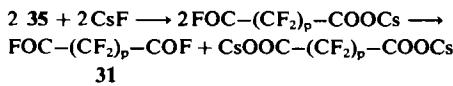


Bemerkenswert ist, daß bei der Reaktion des Lactons 3,5,5,6-Tetrafluor-3,6-bis(trifluormethyl)-1,4-dioxan-2-on **102** mit HFPO in Gegenwart von Fluorid-Ionen keine Ringöffnung stattfindet (siehe Abschnitt 5).

Die Umsetzung von perfluorierten Anhydriden **35** mit HFPO liefert ebenfalls die Additionsprodukte **32** ($R_f = (CF_2)_p$). Allerdings entsteht zusätzlich ein erheblicher Anteil an HFPO-Oligomeren **25**^[135].



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über das Difluorid **31** ($R_f = (CF_2)_p$), das nach Ringöffnung von **35** durch Dismutation gebildet wird.



4.3.2. Sekundäre fluorierte Alkoxide

Auch sekundäre fluorierte Alkoxide **36**, die durch Addition eines Fluorid-Ions an ein fluoriertes Keton **37** entstehen^[102], greifen HFPO an C-3 nucleophil an. Man erhält die primären Alkoxide **38** ($n=0$), die entweder durch Abspaltung eines Fluorid-Ions die Säurefluoride **39** ($n=0$)

Tabelle 4. Reaktionen von Säurefluoriden 29 mit HFPO zu (teilweise oligomeren) Additionsprodukten 30.

29 R	Molverh. 29 : HFPO	Katalysator	n in 30 (Ausbeute)	Lit.
F		Aktivkohle CsF(AgF, Me ₄ NF)/Diglyme CN [⊖] oder CNS [⊖]	1 (33%) 1 (70.7%) [a] 1 (74–82%)	[103], [104]
CF ₃	1:0.7	Aktivkohle	1 (89%) [a]	[104]
	1:1	Tris(4-methylpiperidino)sulfoniumfluorid · Me ₃ SiF / CH ₃ CN	1	[106]
C ₂ F ₅	1:1	Aktivkohle	1 (44.8%)	[103]
	1:2.36 [b]	(Me ₂ N) ₃ PF ₂ /Diglyme	1 (57%), 2 (30%)	[91]
(CF ₃) ₂ CF	1:0.93	CsF(AgF, Me ₄ NF)/Diglyme	1 (10.1%) [a]	[103]
CF ₃ (CF ₂) ₃	1:0.98	(Me ₂ N) ₃ S [⊕] F [⊖] · Me ₃ SiF / Acetonitril	1–3	[106]
H(CF ₂) ₆	1:1.17	CsF/Triglyme	1 (22%)	[107]
CF ₃ —CHF—CF ₂	1:1.69	CsF/Tetraglyme	1 (48%), 2 (23%)	[108]
	1:3.03	CsF/Tetraglyme	1 (29%), 2 (38%), 3 (12%)	[108]
CF ₃ —O—CF ₂	1:1.11	CsF/Diglyme	1 (97%)	[110]
CF ₃ (O—CF ₂) ₂	1:0.8	CsF/Diglyme	1 (53.6%) [a]	[109]
CF ₃ (O—CF ₂) ₄	1:0.94	CsF/Diglyme	1 (47.5%) [a]	[109]
CF ₃ (O—CF ₂) ₅	1:1.02	CsF/Diglyme	1 (61.1%)	[109]
C ₂ F ₅ —O—CF ₂		CsF/Diglyme	1 (92%)	[110]
CF ₃ (CF ₂) ₂ —O—CF(CF ₃)	1:3.58 [b]	(Me ₂ N) ₃ PF ₂ /Diglyme	1 (36%)	[91]
C ₆ F ₅ —O—CF ₂ CF ₂	1:1.16	CsF/Tetraglyme	1 (39%) [c]	[111]
CF ₂ Cl	1:1.1	CsF/Tetraglyme	1 (75%)	[112]
CFCl ₂	1:1.1	CsF/Tetraglyme	1 (71%)	[112]
CCl ₃	1:1.06	CsF/Tetraglyme	1 (42%)	[110, 112]
CF ₂ Br	1:1.26	CsF/Diglyme	1 (76%)	[113]
CF ₂ I	1:1.05	CsF/Diglyme	1 (18.1%)	[114, 115]
CICF ₂ —CFCI	1:1.2	CsF/Diglyme	1 (13.6%)	[116]
ICH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃		CsF/Tetraglyme	1 (72%)	[117]
CF ₃ —CF(CN)	1:0.98	CsF/Tetraglyme	1 (86.3%) [a]	[118]
	1:2.04	CsF/Tetraglyme	1 (13%), 2 (75%), 3 (4%)	[118]
CF ₃ (CF ₂) ₂ —O—CF(CF ₂) ₂ —N ₃	1:2	KF/Adiponitril/Tetraglyme	1 (34%), 2 (4%)	[119]
FSO ₂ —CF ₂	1:1.08	CsF/Diglyme	1 (56%)	[120]
	1:1.85	(Me ₂ N) ₃ S [⊕] F [⊖] · Me ₃ SiF / Acetonitril	1–3 (Verhältnis: 1:2.54:1.22)	[106]
[d]	1:0.7	KF/CsF	1 (80%)	[121]
FSO ₂ (CF ₂) ₂	1:1.1	KF/Diglyme	1 (56.8%)	[122]
	1:1.9	KF/Diglyme	1 (23%), 2 (50%)	[122]
MeS(CF ₂) ₂	1:1.22	CsF/Tetraglyme	1 (35%)	[123]
EtS(CF ₂) ₂	1:1	CsF/Tetraglyme	1 (38.9%)	[123]
	1:2	CsF/Tetraglyme	1 (11.1%), 2 (19.3%)	[123]
EtSO ₂ (CF ₂) ₂	1:1.16	CsF/Tetraglyme	1 (29.6%)	[123]
MeOOC—CF ₂	1:0.98	CsF/Tetraglyme	1–3; 1 (23%), 2 (7%)	[124]
	1:2.1	CsF/Tetraglyme	1–6; 1 (9%), 2 (7.5%), 3 (12%)	[124]
	1:1.47	KF/Adiponitril/Butyrolacton	1 (50.5%), 2 (28.1%)	[125]
	1:1.98	KF/Adiponitril/Tetraglyme	1 (20%), 2 (46.5%)	[125]
MeOOC(CF ₂) ₂	1:1.12	CsF/Diglyme	1 (56%)	[126]
EtOOC(CF ₂) ₂	1:1.17	CsF/Tetraglyme	1 (57%)	[126]
	1:2.2	CsF/Tetraglyme	2 (56%)	[126]
MeOOC(CF ₂) ₃	1:3.8	CsF/Tetraglyme	2 (27.6%), 3 (22.4%)	[127]
MeOOC(CF ₂) ₄	1:1.12	CsF/Diglyme	1 (71%)	[126]

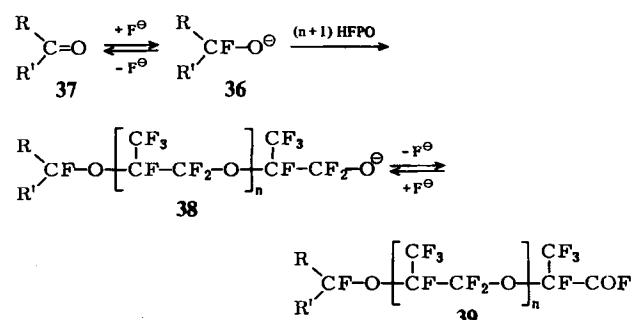
[a] Bezogen auf eingesetztes HFPO. [b] Hexafluorpropen/HFPO-Gemisch eingesetzt. [c] Bezogen auf umgesetztes Säurefluorid 29. [d] Es wird 3,3,4,4-Tetrafluor-1,2-oxathietan-S,S-dioxid eingesetzt, das unter den Reaktionsbedingungen zu FSO₂—CF₂—COF isomerisiert.

Tabelle 5. Reaktionen von Perfluor dicarbonsäuredifluoriden 31 oder Perfluor lactonen 33 mit HFPO zu Additionsprodukten 32.

31 R _f	Molverh. 31 : HFPO	Kat. [a]	m + n in 32 (Ausbeute)	Lit.
—	1:2.37	A	1+1 (12.3%)	[103]
—		B	1+1 (40.3%)	[127]
CF ₂	1:1.15	C	0+1 (85.9%)	[130]
(CF ₂) ₂	1:1	C	0+1 (80%)	[131]
(CF ₂) ₃	1:2.42	C	1+1 (80%)	[103]
(CF ₂) ₃	1:1.15	C	0+1 (75%)	[131]
(CF ₂) ₄	1:1.11	C	0+1 (79.9%)	[130]
(CF ₂) ₄		C	m+n=2–6	[128]
CF(CF ₃)	1:1.44	B	0+1 (71.4%)	[132]
			1+1 (8.7%)	
33	Molverh. 33 : HFPO	Kat. [a]	m + n in 32 (Ausbeute)	Lit.
CF ₂	1:1	D	0+1 (81%)	[134]
(CF ₂) ₂	1:1.11	D	0+1 (87.8%)	[134]
(CF ₂) ₂	1:2.36	D	1+1 (82%)	[134]
(CF ₂) ₃	1:1.09	D	0+1 (85%)	[134]

[a] A = Aktivkohle, B = CsF/Tetraglyme, C = CsF/Diglyme, D = CsF/Glyme.

ergeben oder mit weiterem HFPO über die Alkoxide 38 (n ≥ 1) die Säurefluoride 39 (n ≥ 1) bilden.



Fluorierte Ketone 37 liefern im allgemeinen bessere Ausbeuten an Additionsprodukten als Säurefluoride 29. Außerdem treten weniger Nebenprodukte (HFPO-Oligomere 25) auf. Allerdings kann auch hier durch ein geeigne-

Tabelle 6. Reaktionen von fluorierten Ketonen 37 mit HFPO zu Säurefluoriden 39.

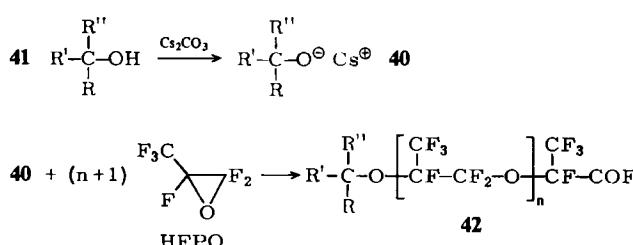
R	37	R'	Molverh. 37 : HFPO	Katalysator	n in 39 (Ausbeute)	Lit.
CF ₃		CF ₃	1:1 1:1.34 [a] 1:1	CsF/Diglyme (Me ₂ N) ₂ PF ₂ /Diglyme Me ₃ S ⁰ I ⁰ /Acetonitril KF/Diglyme KF/Diglyme	0 (50%) 0 (73.7%) 0 (78.5%) 0 (61%) 0 (93%) [b]	[137] [91] [106] [98] [138]
CF ₂ H		CF ₂ H	1:0.89	CsF/Diglyme	0	[137]
CF ₃		C ₂ F ₅	1:1.05	KF/Tetraglyme	0 (81%)	[139]
CF ₃		Cl-CF ₂ -CF ₂	1:1.05	KF/Tetraglyme	0 (72%)	[139]
CF ₃		CF ₃ (CF ₂) ₂	1:5	CsF/Diglyme	0-6	[137]
CF ₃		CF ₃ (CF ₂) ₃	1:1.05	KF/Tetraglyme	0 (80%)	[139]
-(CF ₂) ₃ -			1:5	CsF/Diglyme	0-6	[137]
-(CF ₂) ₄ -			1:5	CsF/Diglyme	0-6	[137]
-O-CF(CF ₃)-CF ₂ -O-CF(CF ₃)-			1:1.21 [a]	(Me ₂ N) ₂ PF ₂ /Diglyme	0 (76.4%)	[91]
CF ₃		CO ₂ CH ₃	1:2.3	KF/Adiponitril/Tetraglyme	0 (31%), 1 (10%)	[73]
CF ₃		CF ₂ CO ₂ CH ₃	1:1.07	CsF/Tetraglyme	0 (76%)	[112]
CF ₃ CO ₂ CH ₃		CF ₂ CO ₂ CH ₃	1:1.23	KF/Adiponitril/Tetraglyme	0 (51%)	[136]

[a] Hexafluorpropen/HFPO-Gemisch eingesetzt. [b] Bezogen auf eingesetztes HFPO.

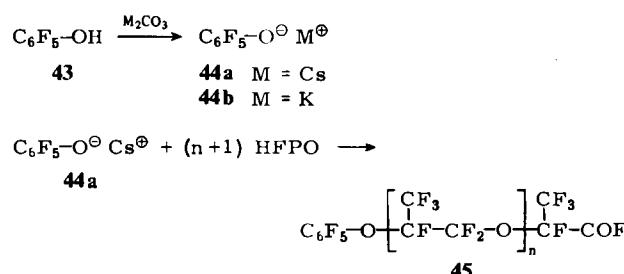
tes Katalysatorsystem die Bildung von HFPO-Oligomeren **25** weitgehend unterdrückt werden, wenn weniger reaktive Ketone zum Einsatz kommen^[136]. Tabelle 6 zeigt Beispiele.

4.3.3. Tertiäre fluorierte Alkoxide und Pentafluorphenolat

Bisher sind nur wenige Beispiele für die Reaktion von tertiären fluorierten Alkoxiden **40** mit HFPO bekanntgeworden^[79, 140]. Die Verbindungen **40** werden durch Umsetzung von fluorierten tertiären Alkoholen **41** mit Caesiumcarbonat hergestellt und sind im Gegensatz zu den Salzen von primären und sekundären Alkoxiden **28** und **36** in reiner Form stabil.

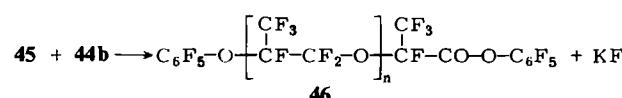


Die Umsetzung der Alkoxide **40** mit HFPO ergibt meist höher oligomere Verbindungen **42**. Bei der Reaktion von 1.14 mol Cs-*tert*-Perfluoramylat mit einem Mol HFPO werden ca. 20% Monoadditionsprodukt isoliert^[140].

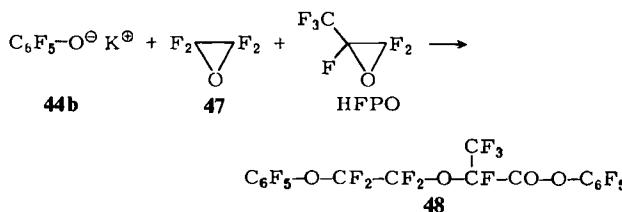


Auch Pentafluorphenol **43** kann mit Alkalimetallcarbonat in Phenolate **44** überführt werden. Das Ergebnis der Reaktion von **44** mit HFPO ist jedoch stark vom Kation abhängig. Bei Verwendung des Caesium-Ions ($\rightarrow \text{44a}$) werden die erwarteten Additionsprodukte **45** gebildet^[141, 142]. **45**, $n=1$ und **45**, $n=2$ entstehen zusammen in 90% Ausbeute; das Produktverhältnis beträgt 55:45.

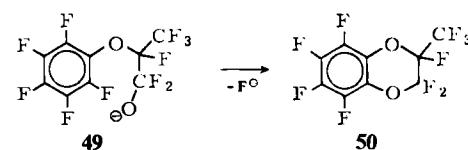
Skoblikova et al.^[143] bestätigen diesen Befund und finden darüber hinaus, daß beim Einsatz von Kalium-pentafluorphenolat **44b** statt der Säurefluoride **45** die Ester **46** entstehen, und zwar durch Weiterreaktion der Säurefluoride **45** mit **44b**.



Experimentelle Angaben sind allerdings nur für die Reaktion von **44b** mit Tetrafluorethylenoxid **47** und HFPO gemacht, bei der unter anderem der Ester **48** isoliert wird.



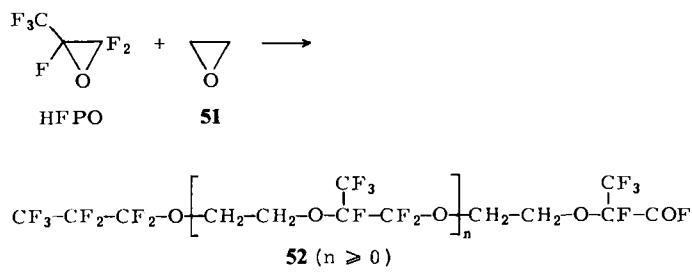
Setzt man **44a** mit HFPO in Gegenwart von Caesiumcarbonat als Katalysator um, so cyclisiert das Alkoxid **49** zum Benzodioxan **50** (Ausbeute bis 10%)^[144].



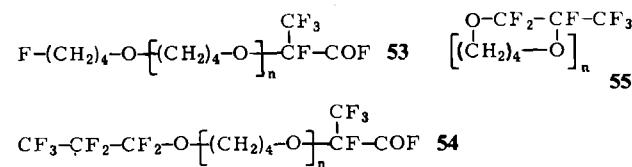
4.4. Reaktionen von HFPO mit Ethern

4.4.1. Nichtfluorierte Ether

HFPO lässt sich in Abwesenheit von Katalysatoren mit Ethylenoxid **51** zu Produkten der Struktur **52** umsetzen^[145].

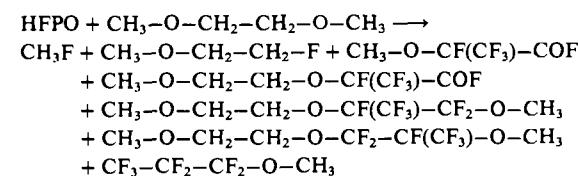


Auch Tetrahydrofuran (THF) reagiert mit HFPO. Bei 0–40°C entstehen dabei die Produkte **53**–**55**^[146] (Mechanismus und Kinetik siehe^[146,147]).



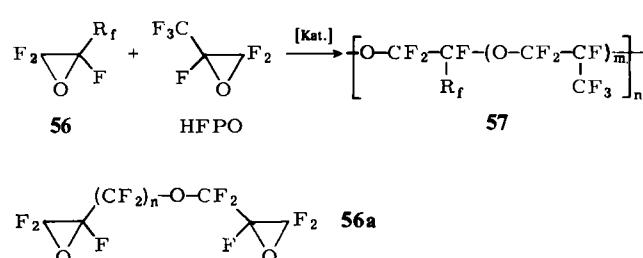
Die Umsetzung von HFPO mit reinem THF verläuft wesentlich langsamer als die Oligomerisierung von HFPO in Gegenwart von Caesiumfluorid. Daher kann THF als Lösungsmittel bei der Herstellung von HFPO-Oligomeren **25** dienen^[69].

Die Einwirkung von HFPO auf Dimethoxyethan bei –25 bis +25°C führt ebenfalls zu einem Substanzgemisch. Die angegebenen Verbindungen konnten charakterisiert werden^[146].



4.4.2. Fluorierte Ether

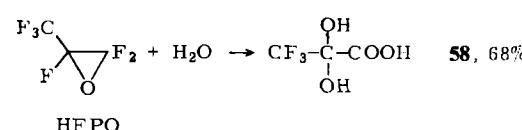
HFPO lässt sich mit anderen fluorierten Epoxiden **56** und **56a** copolymerisieren. Dabei entstehen Polyether der allgemeinen Struktur **57**. Meist dient ein fluoriertes Alkoxid als Katalysator.



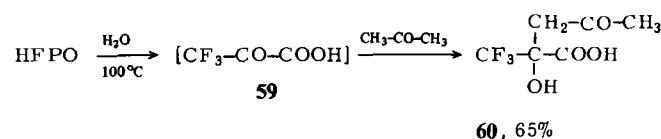
Folgende Epoxide wurden eingesetzt: **56**, $R_f = (CF_2)_n—CF=CF_2$, $n=0$ bis $\approx 10^{[148]}$; $R_f = (CF_2)_2X$, $X = Cl, Br, C_3F_7^{[149]}$; $R_f = CF_2—O—X$, $X = (CF_2)_2SO_2F^{[150]}$, $(CF_2)_4COF^{[150]}$, $(CF_2)_2CN^{[150,151]}$, $(CF_2)_3—O—C_6F_5^{[150]}$, $CF_2—CF(CF_3)—O—(CF_2)_2—CN^{[150]}$, $C_6F_5^{[150]}$; **56a**, $n=3$ oder $6^{[151]}$.

4.5. Reaktionen von HFPO mit Wasser, Alkoholen und Thiolen

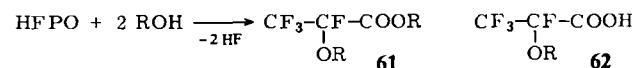
HFPO setzt sich bei Raumtemperatur in einer Glasam-pulle mit Wasser in Dioxan als Lösungsmittel zum Hydrat **58** der Trifluorbrenztraubensäure um^[52].



Durch Erhöhung der Temperatur und Einsatz von SiO_2 lässt sich die Ausbeute auf 80% steigern (Reaktion im Stahlgefäß, Lösungsmittel: Ether)^[152]. Wird die Hydrolyse in Gegenwart von Aceton vorgenommen, so reagiert die intermedial entstehende Trifluorbrenztraubensäure **59** weiter zur Säure **60**^[152].



Von primären oder sekundären Alkoholen anstelle von Wasser wird HFPO nur bis zu den 2-Alkoxytetrafluorpropiionsäureestern **61** solvolysiert. Die gleiche Reaktion unter Zusatz von Alkali liefert die 2-Alkoxytetrafluorpropiionsäuren **62**.



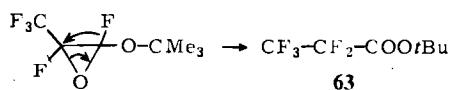
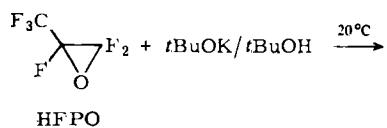
Eine Besonderheit ist die Umsetzung von HFPO mit Methanol/Kalilauge und Wasserstoffperoxid, die zur Trifluoressigsäure führt^[153]. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Reaktion von HFPO mit Alkoholen zusammengestellt.

Tabelle 7. Reaktionen von Alkoholen mit HFPO zu Estern **61** oder Säuren **62**.

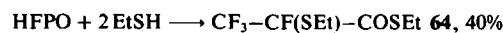
ROH/MOH	Ausbeute [%]		Lit.
	61	62	
MeOH/—	bis 96		[52, 152, 154, 155]
MeOH/KOH		16 [a]	[153]
EtOH/—	bis 70		[52, 53, 152, 156]
EtOH/NaOH		69	[154]
iPrOH/—	52		[52, 154]
sBuOH/—	28		[154]
CICH ₂ —CH ₂ OH/—	42		[52, 154]
CH ₂ =CH—CH ₂ OH/—	41		[52]
Ph—OH/—	13		[52, 154]
H(CF ₂) ₂ CH ₂ OH/—	14		[52, 154]
H(CF ₂) ₄ CH ₂ OH/NaOH		46	[157]
H(CF ₂) ₆ CH ₂ OH/NaOH		67	[157]

[a] Bei 22% Umsatz.

HFPO verändert sich in *tert*-Butylalkohol selbst in Gegenwart von Fluorid-Ionen nicht. Dagegen reagiert eine Lösung von Kalium-*tert*-butoxid in *tert*-Butylalkohol mit HFPO bereits bei 20°C. Man isoliert den Perfluorpropionsäure-*tert*-butylester **63** in 91% Ausbeute^[158]. Maßgeblich für die Bildung des „abnormalen“ Produktes dürfte die sterische Hinderung des Alkoxids sein.

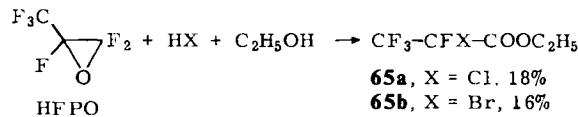


Ethanethiol reagiert mit HFPO zum Thioester **64**^[52, 154].

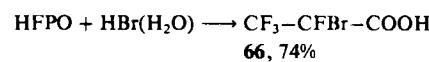


4.6. Reaktionen von HFPO mit Halogenwasserstoffen und Natriumiodid

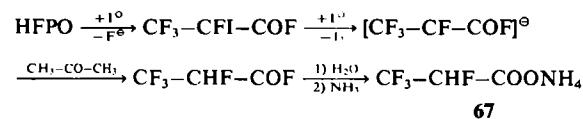
Bereits 1966 wurde die Reaktion von HFPO mit Lösungen von HCl oder HBr in Ethanol beschrieben. Unter Angriff des Halogenids an C-3 des Epoxids bildet sich der 2-Chlor- bzw. 2-Bromtetrafluorpropionsäure-ethylester **65a** bzw. **65b**^[52, 154].



Eine wesentlich höhere Ausbeute ist in^[53] für 2-Bromtetrafluorpropionsäure **66** angegeben.



Die Umsetzung von HFPO mit Natriumiodid in Aceton verläuft spontan. Nach Aufarbeitung mit Ammoniak erhält man das Ammoniumsalz **67** der 2,3,3,3-Tetrafluorpropionsäure^[159].

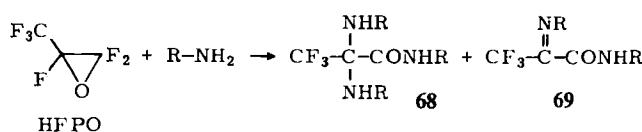


Die Reaktion von HFPO mit wasserfreiem Fluorwasserstoff wird in Abschnitt 6.2 besprochen.

4.7 Reaktionen von HFPO mit Ammoniak, primären Aminen und Dimethylaminotrimethylsilan

Anders als sekundäre und tertiäre Amine, die HFPO an C-2 angreifen und zu Perfluorpropionsäure-Derivaten umsetzen, greifen Ammoniak und die meisten primären Amine an C-3 von HFPO an. In Abhängigkeit vom Rest R

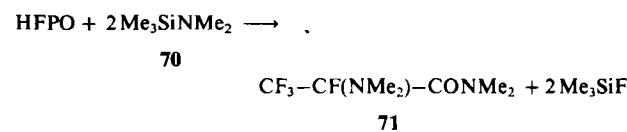
erhält man Verbindungen der Struktur **68** und/oder **69**^[52].



R	68 , Ausb. [%]	69 , Ausb. [%]
H	41 (10.5 [152])	—
Et	—	50
Ph	70	—
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	25	5
<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	64	—
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	70	—
<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	—	52
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	69	—

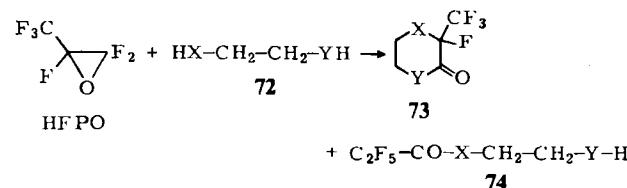
Bei diesen Umsetzungen bilden sich auch geringe Anteile an Perfluorpropionsäure-Derivaten^[64]. Reaktionen von primären Aminen, bei denen das Perfluorpropionsäure-Derivat als Hauptprodukt entsteht, wurden in Abschnitt 4.1 besprochen.

Dimethylaminotrimethylsilan **70** ist bisher das einzige hochsubstituierte Amin, das mit HFPO nicht zu Perfluorpropionsäurefluorid **7** oder dessen Derivaten reagiert. Statt dessen entsteht das substituierte Propionsäureamid **71**^[66].



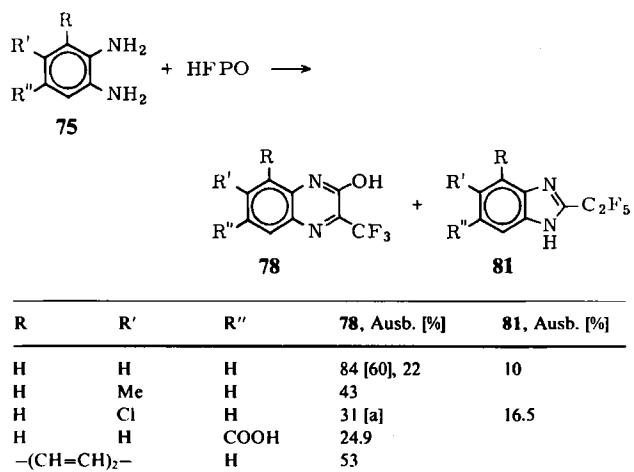
4.8. Reaktionen von HFPO mit difunktionellen Alkoholen, Thiolen und aromatischen Aminen

Einige difunktionelle Nucleophile setzen sich mit HFPO zu Heterocyclen um. Als Nebenreaktion tritt dabei häufig die Isomerisierung von HFPO zu Perfluorpropionsäurefluorid **7** auf, das zu Folgeprodukten (z. B. **74**, **81**, **82**) reagiert (siehe Abschnitt 4.1). So ergeben die 1,2-difunktionellen Ethane **72** mit HFPO Heterocyclen der Struktur **73**^[64].

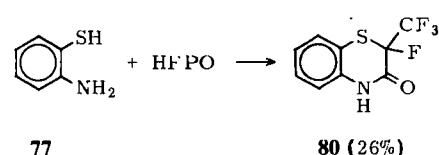
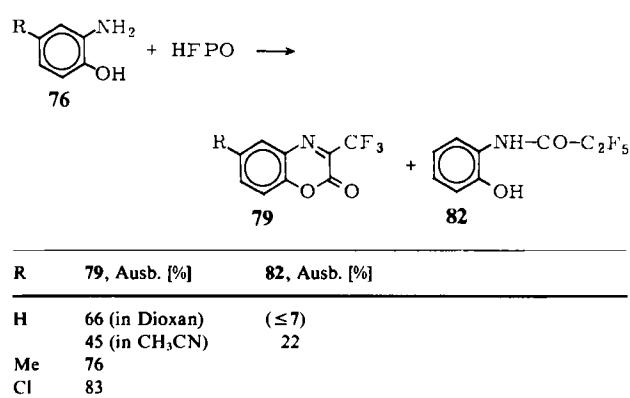


X	Y	73 , Ausb. [%]	74 , Ausb. [%]
O	O	40	
O	S	19	11
S	O	21	
S	S	26	40

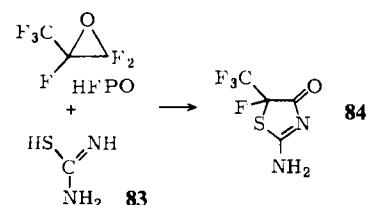
Aus den *o*-disubstituierten Arenen **75**, **76** und **77** lassen sich analog die benzoanellierte Verbindungen **78**^[160], **79**^[160] bzw. **80**^[60] herstellen.



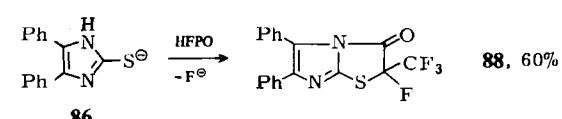
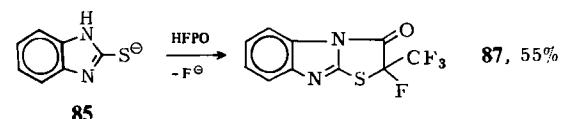
[a] Nebenprodukt: 78, R=R'=H, R''=Cl (1.5%).



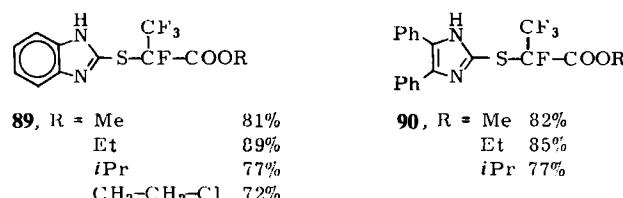
Thioharnstoff 83 und HFPO setzen sich quantitativ zum 2-Aminothiazolon 84 um^[53].



Analog zur Synthese von 84 sind aus 2-Benzimidazolthiolat 85 bzw. 4,5-Diphenyl-2-imidazolthiolat 86 und HFPO die Heterocyclen 87 und 88 zugänglich^[61].



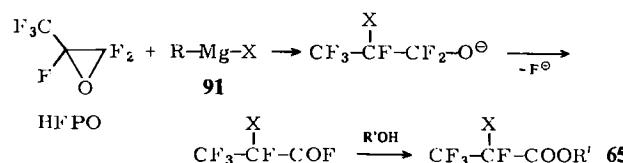
Die Reaktionen werden in aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dioxan durchgeführt. In Alkoholen findet der Ringschluß nicht statt, sondern es entstehen die Ester 89 bzw. 90^[61].



4.9. Reaktionen von HFPO mit Organometall-Verbindungen

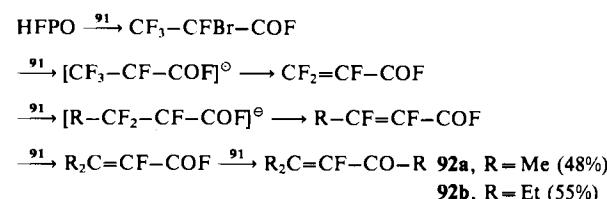
4.9.1. Grignard-Verbindungen

Aus äquimolaren Anteilen an Grignard-Verbindungen 91 und HFPO erhält man nach Aufarbeitung mit Alkohol die 2-Halogen-tetrafluoropropionsäureester 65 mit Ausbeuten bis 65%^[159]. Dies gilt jedoch nur für 91, X = Cl oder Br; aus Methylmagnesiumiodid konnte kein definiertes Produkt erhalten werden.

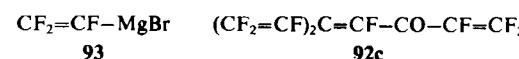


Die Reaktionen von 91 mit HFPO im Molverhältnis 1:1 liefern keine Produkte, die auf den Einbau einer Alkylgruppe in das HFPO-Molekül hindeuten. Perfluorpropionsäure-Derivate sind ebenfalls nicht nachweisbar.

Überschüssiges Grignard-Reagens 91 bewirkt Folgereaktionen zu den ungesättigten Ketonen 92^[159].

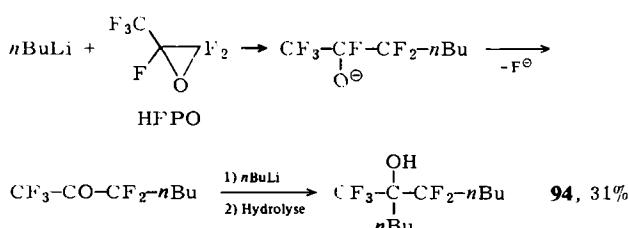


Bei der Reaktion von Trifluorvinylmagnesiumbromid 93 mit HFPO im Molverhältnis 4:1 wird nur sehr hochsiedendes Material gebildet, dessen Entstehung über das Keton 92c (R=CF=CF₂) durch weitere Umsetzung mit 93 erklärt werden kann^[159].

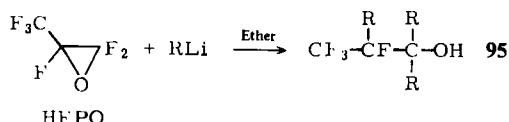


4.9.2. Alkyllithium-Verbindungen

Die Umsetzung von HFPO mit Butyllithium in Hexan ist ein weiteres Beispiel für den Angriff eines Nucleophils an C-2 von HFPO. Man erhält den tertiären Alkohol 94^[161].



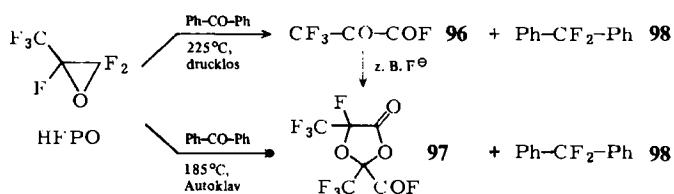
In Gegenwart von Ether greift das Nucleophil dagegen an C-3 an, und es entsteht der tertiäre Alkohol **95**, R=nBu, in 55% Ausbeute. Für diese Reaktion sind auch andere Alkylolithium-Verbindungen eingesetzt worden^[161] (R=Me, Et, nPr, n-C₅H₁₁; Ausbeute 92, 52, 45, 44%).



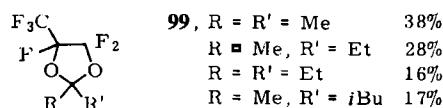
Der Versuch, HFPO mit Pentafluorphenyllithium, Trifluorvinyllithium oder Trifluorpropinylolithium umzusetzen, ergab keine definierten Produkte^[16].

5. Reaktionen von HFPO zu Perfluorbrenztraubensäurefluorid und Folgeprodukten

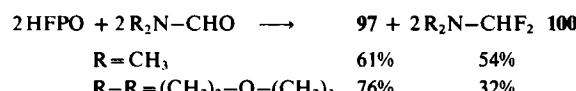
Die Umsetzung von HFPO mit Carbonylverbindungen wie Benzophenon (oder Benzaldehyd) bei etwa 200°C liefert je nach den Reaktionsbedingungen monomeres **96** oder dimeres Perfluorbrenztraubensäurefluorid **97**^[162] neben Difluordiphenylmethan **98**^[163],



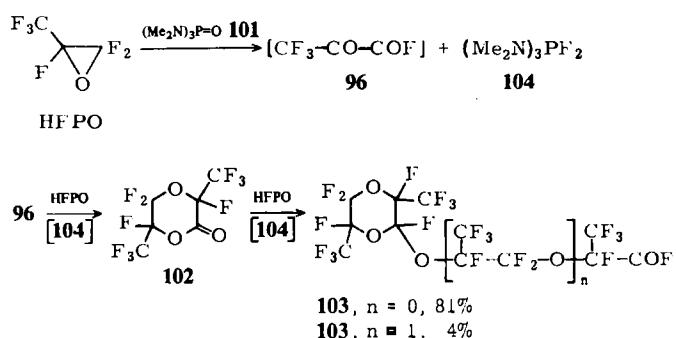
Bei 20-60°C entstehen aus HFPO und aliphatischen Ketonen dagegen 1,3-Dioxolane **99** in mäßigen Ausbeuten^[164]



Mit Dimethylformamid^[165, 166] oder anderen *N*-formylierten sekundären Aminen^[166] bildet sich 97 bereits unterhalb Raumtemperatur. Außerdem entstehen dabei teilfluorierte tertiäre Amine **100** in Anteilen, die dem Umsatz von HFPO entsprechen.

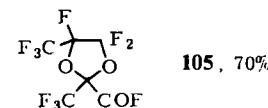


Intermediär tritt Perfluorbrenztraubensäurefluorid **96** bei der Reaktion von HFPO mit Hexamethylphosphorsäuretriamid **101** auf. **96** setzt sich mit weiterem HFPO zu den 1,4-Dioxanen **102** und **103** um^[167]. Als Katalysator bei der Weiterreaktion von **96** mit HFPO wirkt das aus **101** entstehende Disfluorphosphoran **104** (Beispiele für die Anwendung von **104** siehe Tabelle 1, 4 und 6).

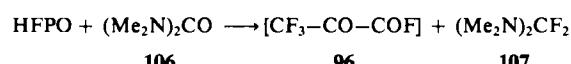


Die Umsetzung von HFPO mit einem Gemisch aus Dimethylformamid und 104 oder 101 führt ebenfalls zu den Produkten 102 und 103, wobei Dimethylformamid nur als Reagens zur Herstellung von 96 benötigt wird, während das aus 101 entstandene oder direkt vorgelegte 104 als Katalysator für die Bildung von 102 und 103 dient^[168].

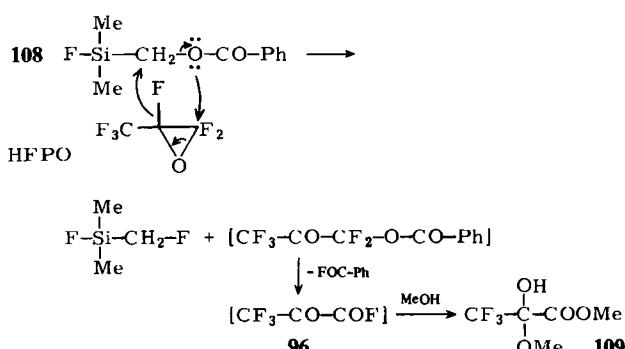
Die Reaktion von **96** mit HFPO zum Dioxan **102** (73% Ausbeute) ist auch mit dem Katalysator Caesiumfluorid in Diglyme beschrieben worden^[162]. Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 140°C wird das Dioxolan **105** gefunden.



HFPO setzt sich auch mit Tetramethylharnstoff 106 zu 96 und dessen Folgeprodukten um^[93]. Offensichtlich verläuft die Oligomerisierung von HFPO unter dem Einfluß von 107 wesentlich schneller als die Reaktion mit 106, denn es entstehen hauptsächlich die einfachen Oligomere 25^[93].

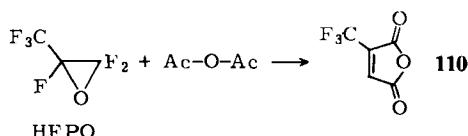


Die Umsetzung von HFPO mit dem Silan 108 wird ebenfalls über Perfluorbrenztraubensäurefluorid 96 for-



muliert. Aufarbeitung mit Methanol führt zum Trifluorobrenztraubensäure-Derivat **109**^[169].

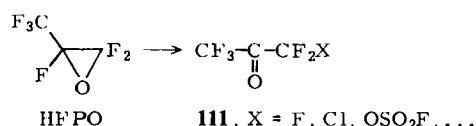
Auch die unerwartete Bildung von α -Trifluormethylmaleinsäureanhydrid **110** aus HFPO und Acetanhydrid verläuft offensichtlich über **96**. Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf wurde durch Umsetzung von **96** (eingesetzt als Dimer **97**) mit Acetanhydrid abgesichert^[163].



6. Reaktionen von HFPO mit Elektrophilen

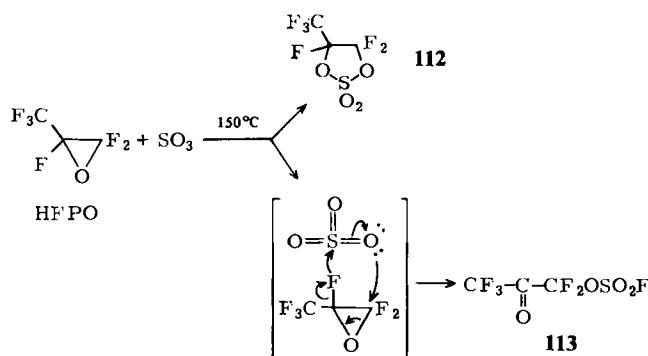
6.1. Allgemeines

Die zahlreichen Reaktionen von HFPO mit Nucleophilen unterstreichen seine elektrophilen Eigenschaften. Erwartungsgemäß werden selten Umsetzungen von HFPO mit Elektrophilen beobachtet; zudem sind dazu höhere Temperaturen erforderlich. Dabei wandelt sich der Oxiranring in eine Ketofunktion um; im Gegensatz zu den Reaktionen mit Nucleophilen bleibt das Sauerstoffatom an C-3 von HFPO gebunden.



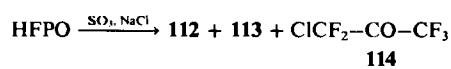
Einheitliche mechanistische Vorstellungen über die Bildung der Ketone **111** aus HFPO und seinen mehr oder weniger elektrophilen Reaktionspartnern liegen noch nicht vor.

Bei der Einwirkung von SO₃ auf HFPO bei 150°C^[170] konkurriert die Addition von SO₃ an den Oxiranring zu Perfluorpropylensulfat **112** mit dem fluorophilen Angriff von SO₃ am 3-Fluoratom von HFPO unter Bildung von 2-Oxoperfluorpropyl-fluorosulfat **113**.



Da sich **112** weder thermisch noch in Gegenwart von KF, SO₃ oder NEt₃ zu **113** isomerisieren lässt, werden zwei unabhängige Synthesewege angenommen^[170]. **113** bildet sich ebenfalls beim Erhitzen von HFPO mit FSO₃H auf 200–220°C, bei Zugabe von Chrom(III)-oxid schon bei Raumtemperatur als einziges Produkt^[21].

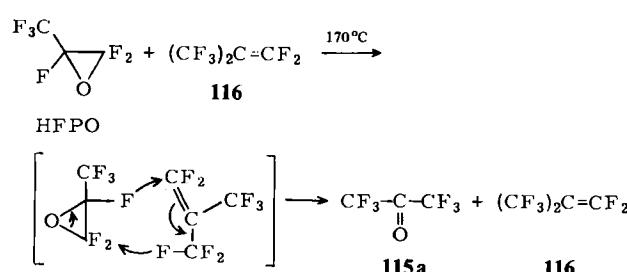
Wird der Reaktionsmischung aus HFPO und SO₃ noch NaCl zugesetzt, so tritt zusätzlich zu **112** und **113** Chlorpentafluoraceton **114** auf^[170].



114 wird auch als Hauptprodukt bei der thermischen Umsetzung von HFPO mit CaCl₂^[171] sowie mit SO₂Cl₂^[170] gefunden, während mit SbCl₅ neben **114** überwiegend Hexafluoraceton **115a** isoliert werden kann^[170]. Erklärt werden kann dieses unterschiedliche Verhalten mit der festen Bindung des Fluors in Calcium- bzw. Sulfonylfluoriden.

6.2. Isomerisierung von HFPO zu Hexafluoraceton

Die Umlagerung von HFPO in Gegenwart von Katalysatoren, welche die Wanderung des F-Atoms von C-3 nach C-2 erleichtern, ist ein wichtiger Zugang zum reaktiven Hexafluoraceton **115a**. In diesem Sinne wirkt das stark elektrophile Octafluorisobuten **116**. Wenn es mit HFPO auf 170°C erhitzt wird, ruft es die Isomerisierung zu **115a** in 77% Ausbeute hervor und lässt sich unverändert zurückgewinnen^[170].

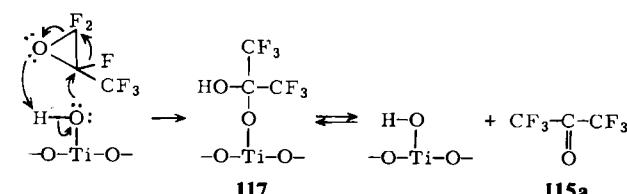


Ähnlich wird die Isomerisierung von HFPO zu **115a** in Gegenwart von SbF₅ zu formulieren sein, die sich bei quantitatativem Umsatz von HFPO praktisch ausschließlich zu **115a** führen lässt^[172, 173].

Für Umlagerungen von HFPO, insbesondere in der Dampfphase, lassen sich auch Metalloxide heranziehen^[174]. In Abhängigkeit vom Lewis-Säure- bzw. Lewis-Base-Charakter werden dabei **115a** bzw. **7** oder Gemische beider erhalten.



Metalloxide, die wie TiO₂, γ-Al₂O₃ oder Cr₂O₃ nach Calcinieren bei maximal 500°C an ihrer großen Oberfläche OH-Gruppen aufweisen, katalysieren selektiv die Umlagerung von HFPO zu **115a**. Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen an TiO₂, das mit HFPO^[175] oder mit **115a**^[176] behandelt wurde, werden beide Isomere nicht physikalisch an der Oberfläche adsorbiert, sondern reagieren chemisch mit OH-Gruppen der Oberfläche zum gleichen Strukturelement **117** ab. Bei Temperaturerhöhung wird ausschließlich **115a** abgespalten^[175].

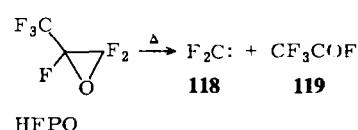


Aktivität und Selektivität von γ -Al₂O₃ und Cr₂O₃ sollen sich verbessern lassen, wenn sie mit HF oder NH₄F vorbehandelt^[177–180], mit HFPO formiert^[181] oder mit Promotoren wie Perfluorketonen oder Perfluoralkyl-fluorformaten^[182] beladen werden. Ebenso wird die Verwendung von Mischoxiden, z. B. von SiO₂/Al₂O₃^[177], Cr₂O₃/Al₂O₃ und Cr₂O₃/TiO₂^[179, 180], für HFPO-Umsätze bis 100% und Selektivitäten für **115a** bis 97% bei 110–130°C beschrieben.

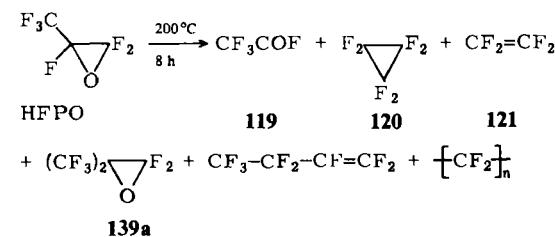
Isomerisierungen von HFPO zu **115a** in flüssiger Phase haben unterschiedlichen Erfolg. Während AlCl₃ in flüssigem SO₂ bei Raumtemperatur HFPO zu 79% in **115a** und etwas **7** umlagert^[174], verläuft die Umwandlung in Fluorwasserstoff bei 100°C unter autogenem Druck mit 99% Umsatz und 99% Selektivität^[183]. **115a** liegt dann als Produkt mit HF vor, das unmittelbar für Additions- und Kondensationsreaktionen mit Phenolen und Methylarenen verwendet werden kann.

7. HFPO als Quelle für Difluorcarben

Beim Erhitzen auf über 150°C zerfällt HFPO ausschließlich in Difluorcarben **118** und Trifluoracetylfluorid **119** mit einer Halbwertszeit von ca. 6 h bei 165°C^[184].



In Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner sind bei 200°C Hexafluorcyclopropan **120** und **119** die Hauptprodukte. Als Nebenprodukte entstehen durch Reaktion von **118** mit sich selbst oder mit HFPO Tetrafluorethylen **121**,



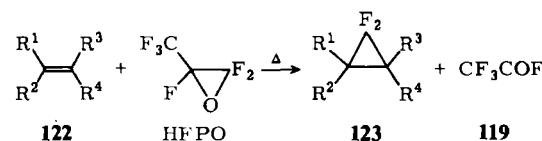
Octafluorisobutenoxyd **139a**, Perfluor-1-butene und Polytetrafluorethen^[185].

Unter den Ausgangsstoffen, die rein thermisch Difluorcarben **118** eliminieren, zeichnet sich HFPO durch mehrere Vorteile aus. So wird es bei niedrigeren Temperaturen (170–220°C) als **120** und **121** zerlegt und ist erheblich besser zugänglich als die bei noch niedrigeren Temperaturen spaltbaren Fluor(trifluormethyl)-phosphorane (CF₃)_{5-x}PF_x (x = 1–4). HFPO kann hinsichtlich allgemeiner Verwendbarkeit als Quelle für **118** an die Seite von Natriumchlordifluoracetat gestellt werden, wobei es sich vorzüglich für Reaktionen mit niedrigsiedenden Partnern eignet.

7.1. Thermische Reaktionen von HFPO mit Alkenen

7.1.1. Fluorcyclopropane

Unterhalb der Eliminierungstemperatur für **118** reagiert HFPO nicht mit olefinischen Doppelbindungen. Gemische von HFPO mit Alkenen **122** setzen sich dagegen ab 170°C zu Cyclopropanen **123** um, in denen sich **118** als Ringbestandteil wiederfindet.



Als Nebenprodukt tritt praktisch nur **119** auf, das im allgemeinen nicht mit **122** reagiert und aufgrund des niedrigen Siedepunktes leicht aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden kann. Tabelle 8 enthält einige auf diesem Wege zugängliche Cyclopropane **123**, die sich sowohl von nicht- als auch von teil- bis perhalogenierten Olefinen ableiten.

Sargeant gelang es zu zeigen, daß sich aus HFPO erzeugtes **118** stereospezifisch z. B. an *trans*-**122d** zu *trans*-**123d** addiert^[185]. Das *cis*-Isomer von **122d** verhält sich entsprechend. Die reinen Isomere **123d** werden erst bei länge-

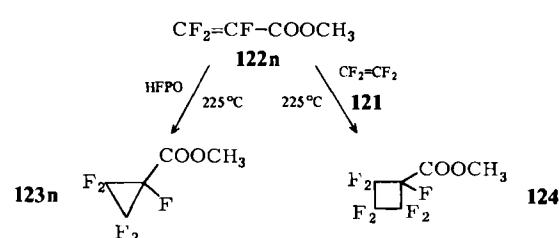
Tabelle 8. Reaktionen von Alkenen **122** mit HFPO zu Fluorcyclopropanen **123**.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	T [°C]	t [h]	Kp [°C]	123	Ausb. [%]	Lit.
a	Cl	H	H	200	8	—	50	[186]	
b	Br	H	H	185	8	68–68.5	—	[187–189]	
c	F	Cl	H	185	8	31	—	[188–190]	
d	F	Cl	F	180	6	25–28	57	[185, 191]	
e	F	Cl	Cl	185	6–8	37–40	85	[185, 191, 192]	
f	F	F	F	185	6	–10	65	[191]	
g	CH ₃	F	H	185	6	34	—	[190, 193]	
h	CH ₃	CF ₃	H	185	5.75	51	1	[193]	
i	CF ₂ Cl	Cl	F	185	8	57–58	60–70	[194–196]	
k	CF ₂ Br	Br	H	185	8	[a]	67	[197, 198]	
l	CF ₃	F	F	—	—	—	50	[185, 200]	
m	CF ₃ O	F	F	210	8	–4 bis –2	60	[185, 200]	
n	COOCH ₃	F	F	225	—	[b]	17	[199]	
o	n-C ₅ H ₁₁	H	H	200	3	129–130	56–88	[200]	
p	H(CF ₂) ₅	F	F	200	—	180–182	53	[200]	
q	n-C ₆ F ₁₃	F	F	200	—	94	—	[200]	
r	C ₆ F ₅	Cl	F	215	—	—	—	[201]	
s	C ₆ F ₅	F	F	190	—	—	—	[201]	

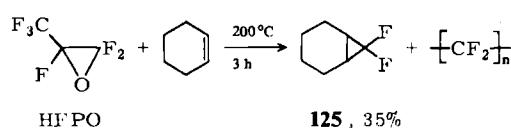
[a] Kp = 62–64°C/100 Torr. [b] Fp = 41–43°C.

rem Erhitzen auf 200°C in das Gleichgewichtsgemisch (*cis*:*trans* = 33 : 67) umgewandelt.

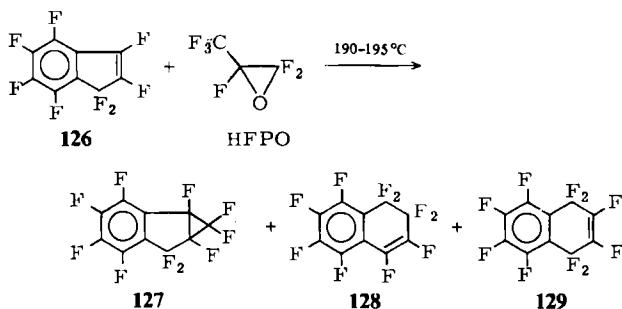
Interessant ist die Beobachtung, daß HFPO bei 225°C mit **122n** zu **123n** reagiert^[199], **121** jedoch noch kein Difluorcarben **118** freisetzt, sondern sich an **122n** zu Heptafluorcyclobutancarbonsäure-methylester **124** cycloaddiert.



Nur mit mäßiger Ausbeute lagert sich **118** an Cyclohexen zum Difluornorcaran **125** an^[200]; **118** reagiert auch mit sich selbst zu Polytetrafluorethylen.

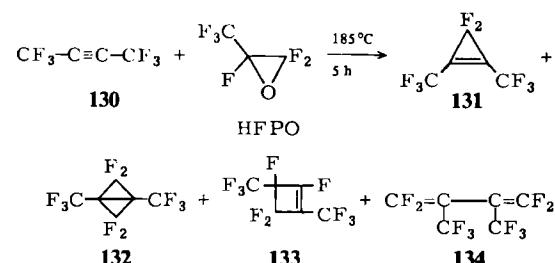


Das Cycloadditionsprodukt **127**, das durch Reaktion von **118** mit Perfluorinden **126** entsteht, lagert sich teilweise schon bei 190–195°C in die Perfluordihydronaphthaline **128** und **129** um, die bei 230°C die Hauptprodukte sind^[202].

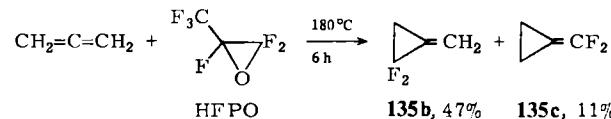


7.1.2. Fluorocyclopropene und difluorierte Methylenecyclopropane

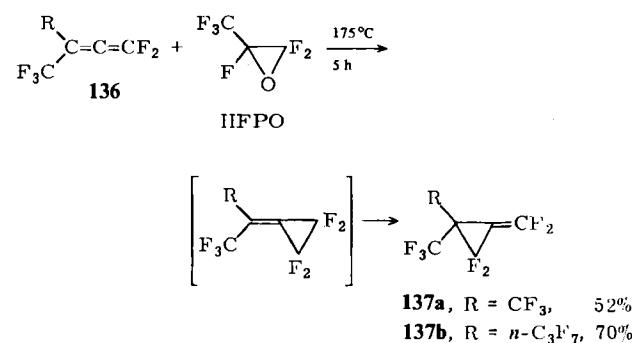
Wird Difluorcarben **118** in Gegenwart von Alkinen oder Allenen aus HFPO eliminiert, so werden sowohl 1:1- als auch 2:1-Additionsprodukte erhalten. Hexafluorbutin **130** etwa addiert **118** beim Erhitzen mit HFPO auf 185°C im Molverhältnis 1:1 zu 3,3-Difluor-1,2-bis(trifluormethyl)cyclopropen **131**^[203]. Darüber hinaus wird auch ein Gemisch von 2:1-Addukten aus **118** und **130** (Perfluor-1,3-dimethylbicyclo[1.1.0]butan **132**, Perfluor-1,3-dimethylcyclobuten **133** und Perfluor-2,3-dimethylbutadien **134**) isoliert.



Eine exocyclische Doppelbindung bleibt bei der Reaktion von Allenen mit HFPO bei 175–180°C erhalten. Die Reaktionsbedingungen sind so schonend, daß z. B. Allen überwiegend in 1,1-Difluor-2-methylenecyclopropan **135b** und nur wenig in dessen Isomer 1-(Difluormethylen)cyclopropan **135c** umgewandelt wird^[204], das aus **135b** durch thermische Umlagerung entsteht.

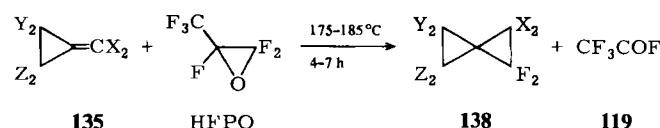


Bei substituierten Perfluorallenen **136** lagern sich dagegen die Primärprodukte schon bei 175°C vollständig in die perfluorierten Methylenecyclopropane **137** um^[205].



7.1.3. Fluorierte Spiropentane

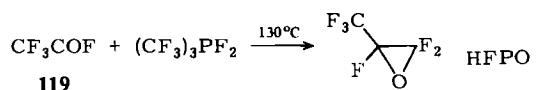
Auch Methylenecyclopropane **135** addieren Difluorcarben **118** an der exocyclischen Doppelbindung unter den Bedingungen der HFPO-Zersetzung und gehen in fluoriertere Spiropentane **138** über. Es gelang auf diesem Wege, Difluor- **138a**, Tetrafluor- **138b**, **c**, Hexafluor- **138d** und Perfluorspiropentane **138e** zu synthetisieren^[198]. Die Ausgangsstoffe **135b**, **c** sind als trennbares Gemisch zugänglich (siehe Abschnitt 7.1.2). **135d** und **135e** sind aus **123k**^[197] bzw. **123i**^[194], die ihrerseits Produkte aus Alkenen und HFPO sind, durch Dehalogenierung mit Zink/Dioxan herstellbar^[198].



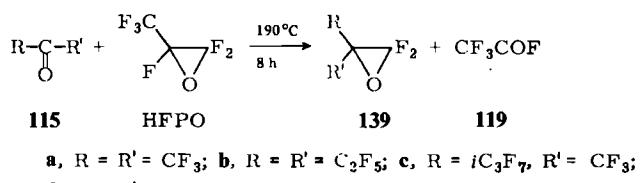
	X	Y	Z	Ausb. [%]
a	H	H	H	34
b	H	H	F	—
c	F	H	H	—
d	F	F	H	63
e	F	F	F	36

7.2. Reaktionen von HFPO mit C=O-, C=S- und C=N-Bindungen

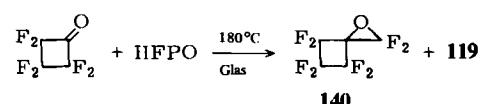
Die thermische Zersetzung von HFPO zu Difluorcarben **118** und **119** ist reversibel: **119** reagiert mit **118**, das bei 130°C aus $(CF_3)_3PF_2$ erzeugt wurde, zu HFPO^[184].



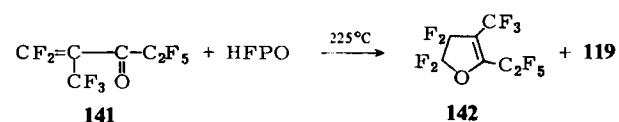
HFPO lässt sich auch für die Synthese anderer Perfluor-epoxide 139 heranziehen, die bei den Temperaturen der Freisetzung von 118 aus HFPO stabil bleiben. Beispiele dafür sind die Reaktionen von HFPO mit Perfluorketonen 115 bei 190°C ^[200,206]. Ausbeuteangaben außer für 139a (50%) fehlen.



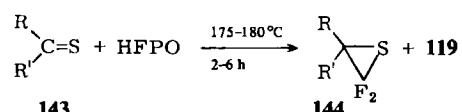
Das sowohl thermisch als auch strahlenchemisch sehr stabile Perfluorspiroepoxid 140 ist durch Umsetzung von HFPO mit Perfluorcyclobutanon bei 180°C mit mehr als 90% Ausbeute erhältlich, geht allerdings bei 220°C in Stahlgefäßen in Folgeprodukte über^[207].



Wird Difluorcarben 118 aus HFPO in Gegenwart von Perfluorethyl-(1-methylvinyl)keton 141 bei 225°C erzeugt, so bildet sich unter Einbeziehung von Ketofunktion und C=C-Bindung das Perfluor-2,3-dihydrofuran 142^[208].

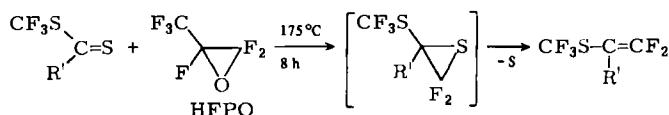


Das Ergebnis der Copyrolysen von Thiocarbonylverbindungen 143 mit HFPO bei $175-180^\circ\text{C}$ sind die fluorierten Thiirane 144, die in Ausbeuten bis 56% unter streng kontrollierten Bedingungen erhalten werden^[209-211].



R	R'	Ausb. [%]
a	F	50
b	CF ₃	42.5
c	Cl	20-30
d	CF ₃	56

Für 144a ist dies die bisher beste Laboratoriumsmethode. Wenig erfolgreich ist dagegen der Versuch geblieben, Trifluormethylthio-substituierte Thiirane nach der Reaktion von Thiocarbonylverbindungen 143e-g mit HFPO zu fassen; nach Schwefelabspaltung lassen sich nur die Ethylene 145e-g identifizieren^[212].

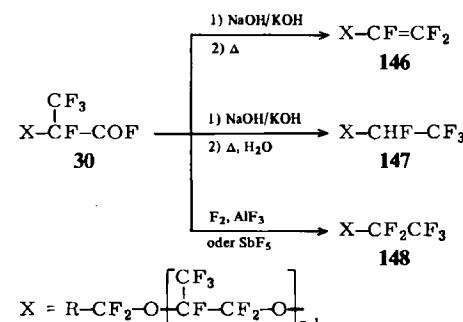


143e, R' = CF₃S
143f, R' = Cl
143g, R' = F
145e, 47.5%
145f, 40.6%
145g –

Unverändert bleibt das Amin Pentafluor-2-aza-1-propen, CF₃-N=CF₂, wenn es mit HFPO auf 200°C erhitzt wird^[213]. Als Pyrolyseprodukte von HFPO wurden CF₃COF 119 und CF₂=CF₂ gefunden.

8. Anwendungsbereiche

Einige der beschriebenen Zwischenprodukte aus HFPO werden heute technisch angewendet. Besondere Bedeutung haben die perfluorierten 2-Alkoxypropionsäurefluoride 30 erlangt, die je nach Abwandlung der Struktureinheit -CF(CF₃)-COF sehr verschiedene Einsatzgebiete haben. Technisch relevante Derivate von 30 sind Comonomere 146 mit der Trifluorvinyloxy-Gruppe, die durch trockene Pyrolyse der aus 30 hergestellten Alkalimetallsalze zugänglich sind. Die thermische Behandlung in Gegenwart von Feuchtigkeit führt dagegen zu den Produkten 147 mit dem Tetrafluorethoxy-Rest als stabiler Endgruppe. Die Perfluorethylether 148 bilden sich aus 30 mit Fluorierungsmitteln^[214].



8.1. Comonomere für die Modifizierung von Polytetrafluorethylen (PTFE)

Copolymerisate aus Tetrafluorethylen 121 und Vinyl-ethern 146 erweitern den Anwendungsbereich von Fluorpolymeren beträchtlich, ohne daß auf die außergewöhnliche thermische und chemische Stabilität von PTFE verzichtet werden muß.

Perfluorpropylvinylether 146, R = C₂F₅, n = 1, setzt im Copolymerisat mit 121 die Schmelzviskosität so stark herab, daß eine Verarbeitung durch Spritzgießen und Extrusion möglich wird. Als Teflon® PFA (du Pont) oder Hostafalon® TFA (Hoechst AG) wird es für Auskleidungen von Rohren, Ventilen und Pumpen sowie für Draht- und Kabelfolisierungen verwendet^[215,216]. Perfluormethylvinylether 146, R = F, n = 1 copolymerisiert leicht mit 121, beseitigt ab 30 Mol-% Zusatz die Kristallinität von PTFE und führt zu einem perfluorierten Elastomer (Kalrez®, du Pont)^[217]. Bei einer Thermostabilität bis 285°C hat dieses Material minimale Gasdurchlässigkeit und keinen Kaltfluß. Es eig-

net sich für die Herstellung von O-Ringen, Formteilen, Membranen und Schläuchen für chemisch aggressive Medien^[218].

Die Copolymerivate aus **121** und **146**, R=FSO₂CF₂, n=2 und R=CH₃OOC-(CF₂)_n, n=1-2, enthalten nach der Hydrolyse Ionen austauscher-Gruppen an einem perfluorierten Kohlenstoffgerüst. Hauptanwendungsgebiet dieser Produkte ist heute die Membranteknologie der Chloralkali-Elektrolyse (Nafion®, du Pont; Flemion®, Asahi Glass)^[219,220].

8.2. Perfluorierte Polyether

Oligomeres HFPO **25**, n=8-100, liefert bei Behandlung mit Fluorierungsmitteln (Fluor, AlF₃, SbF₅) chemisch wie thermisch stabile Flüssigkeiten unterschiedlicher Konsistenz mit ungewöhnlichen elektrischen und akustischen Eigenschaften. Die Inertflüssigkeiten vom Typ **148** werden in der chemischen Industrie, in der Kerntechnik, in Luftverflüssigungsanlagen u.a. verwendet^[221] (Beispiel: Krytox®, du Pont).

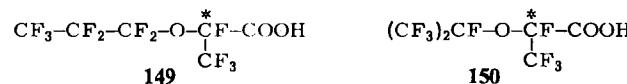
8.3. Sauerstofflösende perfluorierte Inertflüssigkeiten

Die physiologische Unbedenklichkeit und das vergleichsweise hohe Lösevermögen perfluorierter Verbindungen vom Typ **147** für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid hat ihre Verwendung als Plasmaexpander in der Medizin in die Diskussion gebracht^[222,223].

Solche Verbindungen sind für die Anwendung bei der Perfusion isolierter Organe und als Sauerstoff-Überträger in extrakorporalen Fluid-Oxygenatoren (Herz-Lungen-Maschinen) im Test^[224].

8.4. Hilfsreagentien für Synthese und Analyse

Sowohl dimeres HFPO (**25**, n=1), als auch das Produkt der nucleophil katalysierten Reaktion von Hexafluoraceteton mit HFPO (**39**, n=0, R=R'=CF₃) enthalten ein Chiralitätszentrum. Ishikawa et al. haben die zugrunde liegenden Säuren **149** bzw. **150** in Enantiomere zerlegt. Mit diesen chemisch wie optisch stabilen Verbindungen wurden α-Aminosäuren N-acyliert. Die so erhaltenen Diastereomere ließen sich gaschromatographisch trennen^[138,225].



8.5. HFPO als Vorprodukt für Hexafluoraceteton

Die in Abschnitt 6.2 beschriebene Isomerisierung von HFPO zu Hexafluoraceteton **115a** eröffnet einen neuen technischen Zugang zu diesem Keton, der die Bildung des sehr toxischen Chlorpentafluoracetons **114** vermeidet. Neben den klassischen Umsetzungen von Ketonen^[226] zeigt **115a** neuartige Reaktionen^[227,228].

9. Ausblick

Weitere Derivate von HFPO wie einige teilfluorierte Cyclopropane **123**, die als Inhalationsanaesthetica geprüft

werden^[187-190,192,193], stehen vor der technischen Anwendung. Auch bisher schon verwendete Produkte finden neue Einsatzgebiete. Die Reaktionsvielfalt von HFPO fordert den Chemiker heraus, neue Reaktionen zu finden und auf dieser Basis neue Verfahren und technische Produkte zu entwickeln. Der Anreiz wird um so größer sein, je besser es gelingt, die besonderen Eigenschaften von HFPO in Produkten mit ungewöhnlichen Stabilitätsmerkmalen zu kumulieren.

Eingegangen am 2. November 1984 [A 525]

- [1] P. Tarrant, C. G. Allison, K. P. Barthold, E. C. Stump, *Fluorine Chem. Rev.* 5 (1971) 77.
- [2] H. S. Eleuterio, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A 6 (1972) 1027.
- [3] N. Ishikawa, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 35 (1977) 131.
- [4] B. Beagley, R. G. Pritchard, R. E. Banks, *J. Fluorine Chem.* 18 (1981) 159.
- [5] J. K. Ruff, R. F. Merritt, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3968.
- [6] Bericht Nr. 282/76 (3. Aug. 1976) der Hoechst AG, unveröffentlicht.
- [7] Bericht Nr. 356/80 A (18. Juni 1980) der Hoechst AG, unveröffentlicht.
- [8] H. S. Eleuterio, R. W. Meschke, US-Pat. 3358003 (1967), du Pont.
- [9] L. Heinrich, DOS 2026677 (1971), VEB Chemiekombinat Bitterfeld.
- [10] V. Soshin, Ya. Vilenchik, A. Kharchenko, USSR 536180 (1977); *Chem. Abstr.* 86 (1977) 139820m.
- [11] R. Sulzbach, F. Heller, DOS 2557655 (1977), Hoechst AG.
- [12] L. F. Sokolov, E. A. Manuilova, V. P. Sass, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 52 (1979) 621; *Chem. Abstr.* 91 (1979) 56255h.
- [13] T. Filyakova, A. Zapevalov, I. Kolenko, USSR 666176 (1979), Ural Institute of Chem.; *Chem. Abstr.* 91 (1979) 140335s.
- [14] I. P. Kolenko, T. I. Filyakova, A. Ya. Zapevalov, E. P. Lar'e, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, 2509; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 94148d.
- [15] M. Ikeda, M. Miura, A. Aoshima, Eur. OS 64293 (1982), Asahi Chemical Ind.
- [16] Daikin Kogyo, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8349372 (1983); *Chem. Abstr.* 99 (1983) 22293u.
- [17] Daikin Kogyo, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 83131976 (1983); *Chem. Abstr.* 100 (1984) 6309n.
- [18] Asahi Chem. Ind., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 84183255 (1984).
- [19] C. Ratcliffe, US-Pat. 4287128 (1981), Allied Chemical Corp.
- [20] G. G. Belen'kij, L. S. German, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1967, 2780.
- [21] I. P. Kolenko, T. I. Filjajkova, A. Ya. Zapevalov, E. P. Mochalina, L. S. German, V. R. Polishchuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, 667.
- [22] H. Millauer, DOS 2460468 (1976), Hoechst AG.
- [23] H. Millauer, DOS 2658328 (1978), Hoechst AG.
- [24] H. Millauer, W. Lindner, DOS 2658382 (1978), Hoechst AG.
- [25] H. Millauer, *Chem.-Ing.-Tech.* 52 (1980) 53.
- [26] H. H. Gibbs, J. L. Warnell, DAS 1222029 (1966), du Pont.
- [27] D. P. Carlson, US-Pat. 3536733 (1970), du Pont.
- [28] A. S. Milian, Jr., P. R. Resnick, Can. Pat. 863967 (1971), du Pont.
- [29] S. V. Kartsov, P. J. Valov, L. F. Sokolov, E. A. Blyumberg, S. V. Sokolov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1975, 2230; *Chem. Abstr.* 84 (1976) 42932v.
- [30] Nippon Mektron, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 82134473 (1982); *Chem. Abstr.* 98 (1983) 34486b.
- [31] T. Tozuka, Y. Osaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 78119808 (1978), Daikin Kogyo; *Chem. Abstr.* 90 (1979) 121391v.
- [32] V. Weinmayr, US-Pat. 3639429 (1972), du Pont.
- [33] J. Heicklen, T. Johnston, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1391.
- [34] D. Sianesi, *Polymer Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 12 (1971) 411.
- [35] W. Ito, H. Higaki, K. Oshima, Y. Tabata, JP 7319610 (1973); *Chem. Abstr.* 79 (1973) 91564g.
- [36] R. J. Cavanaugh, US-Pat. 3775438 (1973), du Pont.
- [37] G. M. Atkins, Jr., US-Pat. 3775439 (1973), du Pont.
- [38] Y. Oda, K. Uchida, S. Morikawa, JP 7753806 (1977), Ashai Glass; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 135008a.
- [39] Y. Oda, K. Uchida, S. Morikawa, JP 7753804 (1977), Ashai Glass; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 135009b.
- [40] Y. Oda, K. Uchida, S. Morikawa, JP 7753805 (1977), Ashai Glass; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 135010v.
- [41] Y. Ohsaka, T. Tohzuka, Eur. OS 23014 (1981), Daikin Kogyo.
- [42] Y. Oda, K. Uchida, S. Morikawa, JP 77108914 (1977), Ashai Glass; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 25055x.
- [43] Monsanto Company, Br. Pat. 1036174 (1966); *Chem. Abstr.* 65 (1966) 15322h.
- [44] J. Dale, US-Pat. 3622601 (1971), Monsanto.
- [45] H. A. Wiist, DBP 1251300 (1967), du Pont.

- [46] Y. Oda, K. Uchida, S. Morikawa, JP 7821109 (1978), Ashai Glass; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 43089r.
- [47] Y. Oda, K. Uchida, S. Morikawa, JP 7821110 (1978), Ashai Glass; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 43089q.
- [48] Y. Oda, K. Uchida, S. Morikawa, US-Pat. 4134796 (1979), Ashai Glass.
- [49] R. A. Sulzbach, Eur. OS 59431 (1982), Hoechst AG.
- [50] R. G. Makitira, T. I. Politanskaya, F. B. Moin, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 52 (1979) 2623; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 65468c.
- [51] T. R. Darling, Eur. OS 62325 (1982), du Pont.
- [52] D. Sianesi, A. Pasetti, F. Tarli, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2312.
- [53] I. L. Knunyants, V. V. Shokina, I. V. Galakhov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1966, 873.
- [54] R. A. Bekker, G. V. Asratyan, B. L. Dyatkin, *Zh. Org. Khim.* 9 (1973) 1644.
- [55] I. L. Knunyants, Yu. A. Cheburkov, V. V. Shokina, USSR 203668 (1967); *Chem. Abstr.* 69 (1968) 43456v.
- [56] Yu. A. Cheburkov, A. M. Platoshkin, L. A. Rozov, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1970, 2272.
- [57] N. Ishikawa, S. Sasaki, *Chem. Lett.* 1976, 1407.
- [58] N. Ishikawa, S. Sasaki, *Nippon Kagaku Kaishi* 1976, 1954; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 120757z.
- [59] N. Ishikawa, S. Sasaki, *Chem. Lett.* 1977, 483.
- [60] N. Ishikawa, S. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 2164.
- [61] H. A. Hamouda, N. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 3091.
- [62] H. Kawa, N. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2097.
- [63] H. Kawa, N. Ishikawa, *J. Fluorine Chem.* 16 (1980) 365.
- [64] H. Kawa, H. A. Hamouda, N. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 1694.
- [65] T. Ishihara, T. Seki, T. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 3345.
- [66] L. Heinrich, *Z. Chem.* 8 (1968) 257.
- [67] J. L. Warnell, US-Pat. 3449383 (1969), du Pont.
- [68] Ya. M. Vilenchik, V. A. Soshin, L. M. Novoselitskaya, G. I. Lekontseva, P. G. Neifeld, *Zh. Vses. Khim. Ova.* 23 (1978) 236.
- [69] G. M. Tyul'ga, V. A. Gubanov, D. S. Rondarev, R. M. Ryazanova, I. M. Dolgopol'skii, *Zh. Org. Khim.* 16 (1980) 300.
- [70] H. Kawa, N. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 1467.
- [71] Daikin Kogyo, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 5838231 (1983); *Chem. Abstr.* 99 (1983) 5225f.
- [72] Ya. M. Vilenchik, G. I. Lekontseva, L. S. Semerikova, *Zh. Vses. Khim. Ova.* 26 (1981) 210.
- [73] P. R. Resnick, DOS 3238164 (1983), du Pont.
- [74] Y. Huang, Y. Shen, Y. Xin, *Fundam. Res. Organomet. Chem., Proc. China-Jpn.-U.S. Trilateral Semin. Organomet. Chem., 1st 1980* (Pub. 1982) 661.
- [75] R. C. Kennedy, J. B. Levy, *J. Fluorine Chem.* 7 (1976) 101, zit. Lit.
- [76] J. T. Hill, *J. Macromol. Sci. Chem.* A8 (1974) 499.
- [77] N. V. Veretennikov, V. A. Gubanov, I. M. Dolgopol'skii, G. M. Khrustik, *Zh. Org. Khim.* 12 (1976) 1668.
- [78] J. T. Hill, J. P. Erdman, *ACS Symp. Ser.* 59 (1977) 269; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 38768m.
- [79] T. G. Shchibrya, A. V. Ignatenko, S. P. Kruckovskii, V. A. Ponomarenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1980, 700.
- [80] Y. Duan, D. Ni, Y. He, *Kao Fen Tzu Tung Hsun* 1981, 139; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 204487k.
- [81] P. Shpakov, V. A. Gubanov, G. M. Tyul'ga, A. V. Zak, P. E. Troichanskaya, L. M. Kazakova, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 54 (1981) 2726.
- [82] T. G. Shchibrya, S. P. Kruckovskii, V. A. Ponomarenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1982, 1999.
- [83] V. A. Gubanov, G. M. Tyul'ga, M. A. Sherman, I. G. Solodkaya, L. A. Kazakova, A. V. Zak, P. P. Shpakov, *Zh. Org. Khim.* 19 (1983) 1151.
- [84] Ya. M. Vilenchik, G. I. Lekontseva, F. M. Mukhametshin, A. I. Shumikhina, S. P. Kruckovskii, V. A. Ponomarenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1983, 1891.
- [85] E. P. Moore, A. S. Milian, Jr., H. S. Eleuterio, US-Pat. 3250808 (1966), du Pont.
- [86] F. L. Arbogast, US-Pat. 3412148 (1968), du Pont.
- [87] Nippon Oil Seal Ind., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8124422 (1981); *Chem. Abstr.* 95 (1981) 258791.
- [88] L. Heinrich, DOS 2026669 (1971), VEB Chemiekombinat Bitterfeld.
- [89] L. Heinrich, DOS 2026686 (1971), VEB Chemiekombinat Bitterfeld.
- [90] E. P. Moore, DOS 1520527 (1969), du Pont.
- [91] T. Martini, DOS 2461445 (1976), Hoechst AG.
- [92] P. R. Resnick, DOS 2614332 (1976), du Pont.
- [93] T. Martini, DOS 2627986 (1978), Hoechst AG.
- [94] H. Kawa, F. Yamaguchi, N. Ishikawa, *J. Fluorine Chem.* 20 (1982) 475.
- [95] T. Mikami, S. Nakamura, T. Mizuno, N. Ishikawa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8051032 (1980), Neos; *Chem. Abstr.* 93 (1980) 132088q.
- [96] G. Kuehne, F. Heller, DOS 2756919 (1979), Hoechst AG.
- [97] G. Kuehne, DOS 2924385 (1981), Hoechst AG.
- [98] C. Zhao, R. Zhou, H. Pan, X. Jin, Y. Qu, C. Wu, X. Jiang, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2009.
- [99] Asahi Glass, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8245132 (1982); *Chem. Abstr.* 97 (1982) 91756t.
- [100] Daikin Kogyo, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8264641 (1982); *Chem. Abstr.* 97 (1982) 127479w.
- [101] E. P. Moore, A. S. Milian, DBP 1148750 (1963), du Pont.
- [102] J. A. Young, *Fluorine Chem. Rev. I* (1967) 389.
- [103] C. G. Fritz, E. P. Moore, Jr., S. Selman, US-Pat. 3114778 (1963), du Pont.
- [104] C. G. Fritz, E. P. Moore, DBP 1199253 (1966), du Pont.
- [105] Ya. M. Vilenchik, G. I. Lekontseva, G. I. Yakurnova, *Zh. Org. Khim.* 16 (1980) 1555.
- [106] P. R. Resnick, DOS 2614333 (1976), du Pont.
- [107] J. A. Young, M. H. Bennett, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 4055.
- [108] G. Siegemund, W. Schwertfeger, DOS 3207143 (1983), Hoechst AG.
- [109] P. R. Resnick, US-Pat. 3692843 (1972), du Pont.
- [110] L. M. D'yachishina, L. A. Baranova, A. V. Tumanova, P. V. Sass, S. V. Sokolov, *Zh. Org. Khim.* 8 (1972) 1790.
- [111] R. W. Quarles, Jr., DOS 2109979 (1971), du Pont.
- [112] W. Schwertfeger, Hoechst AG, unveröffentlicht.
- [113] G. Kojima, S. Kodama, M. Yamabe, I. Kaneko, Eur. OS 79555 (1983), Asahi Glass.
- [114] J. L. Warnell, US-Pat. 3311658 (1967), du Pont.
- [115] Asahi Glass, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 80164667 (1980); *Chem. Abstr.* 95 (1981) 97046s.
- [116] A. Kondo, T. Yanagihara, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 79135722 (1979), Toyo Soda Mfg. Co.; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 163576f.
- [117] G. Kojima, M. Tamura, H. Kojima, M. Noshiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8017336 (1980), Asahi Glass; *Chem. Abstr.* 93 (1980) 45950w.
- [118] J. E. Nottke, US-Pat. 3852326 (1974), du Pont.
- [119] C. G. Krespan, Eur. OS 70635 (1983), du Pont.
- [120] R. E. Putnam, W. D. Nicoll, DBP 1230787 (1967), du Pont.
- [121] T. Kawaguchi, Y. Tamura, S. Negishi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 7710221 (1977), Teijin; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 22430p.
- [122] K. Kimoto, H. Miyauchi, J. Ohmura, M. Ebisawa, T. Hane, Br. Pat.-Anm. 2053902 (1981), Asahi Chem. Ind.
- [123] K. Kimoto, H. Miyauchi, J. Ohmura, M. Ebisawa, T. Hane, Br. Pat.-Anm. 2051831 (1981), Asahi Chem. Ind.
- [124] D. C. England, DOS 2817366 (1978), du Pont.
- [125] P. R. Resnick, DOS 3130859 (1982), du Pont.
- [126] M. Yamabe, S. Munekata, S. Samejima, DOS 2708677 (1978), Asahi Glass.
- [127] E. J. Soloski, C. Tamborski, T. Psarras, *J. Fluorine Chem.* 11 (1978) 601.
- [128] A. Glazkov, A. V. Ignatenko, S. P. Kruckovskii, V. A. Ponomarenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, 2512.
- [129] V. I. Skoblikova, V. P. Sass, A. E. Ershov, L. N. Senyushov, L. F. Sokolov, V. V. Berenblit, S. V. Sokolov, *Zh. Org. Khim.* 9 (1973) 2021.
- [130] S. Munekata, H. Ukihashi, M. Yamabe, I. Kaneko, DOS 2911125 (1980), Asahi Glass.
- [131] R. Sullivan, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1841.
- [132] J. T. Hill, DOS 2147157 (1972), du Pont.
- [133] J. T. Hill, M. E. Garabedian, DOS 2147102 (1972), du Pont.
- [134] M. Yamabe, S. Kumai, US-Pat. 4151200 (1979), Asahi Glass.
- [135] V. I. Skoblikova, V. P. Sass, A. E. Ershov, L. E. Fal'berg, R. M. Ryazanova, L. F. Sokolov, S. V. Sokolov, *Zh. Org. Khim.* 11 (1975) 552.
- [136] P. R. Resnick, EUR. OS 48964 (1982), du Pont.
- [137] S. Selman, US-Pat. 3274239 (1966), du Pont.
- [138] H. Kawa, F. Yamaguchi, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* 1982, 745.
- [139] T. B. Zapevalova, A. Ya. Zapevalov, V. P. Sass, I. P. Kolenko, V. S. Plashkin, S. V. Sokolov, *Zh. Org. Khim.* 14 (1978) 487.
- [140] S. Temple, US-Pat. 3419610 (1968), du Pont.
- [141] D. B. Pattison, DOS 1668589 (1971), du Pont.
- [142] S. A. Lopyreva, T. I. Ryabtseva, D. F. Zimina, V. P. Sass, A. V. Tumanova, S. V. Sokolov, USSR 639857 (1978); *Chem. Abstr.* 90 (1979) 137516a.
- [143] V. I. Skoblikova, V. P. Sass, L. F. Arapova, L. E. Fal'berg, A. E. Ershov, S. A. Lopyreva, L. F. Sokolov, S. V. Sokolov, *Zh. Org. Khim.* 12 (1976) 1888.
- [144] S. A. Lopyreva, T. I. Ryabtseva, V. P. Sass, A. V. Tumanov, S. V. Sokolov, *Zh. Org. Khim.* 13 (1977) 1122.
- [145] J. L. Warnell, US-Pat. 3277169 (1966), du Pont.
- [146] T. G. Shchibrya, A. V. Ignatenko, S. P. Kruckovskii, V. A. Ponomarenko, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. A 18 (1976) 1805.
- [147] T. G. Shchibrya, S. P. Kruckovskii, A. V. Ignatenko, V. A. Ponomarenko, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. B 21 (1979) 517.
- [148] B. C. Anderson, DOS 1593233 (1969), du Pont.
- [149] K. J. L. Paciorek, T. I. Ito, J. H. Nakahara, R. H. Kratzer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 5.
- [150] C. G. Krespan, A. P. King, Eur. OS 62324 (1982), du Pont.
- [151] T. R. Darling, C. G. Krespan, Eur. OS 62323 (1982), du Pont.
- [152] I. L. Knunyants, V. V. Shokina, V. V. Tyulenova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 169 (1966) 594.
- [153] Shanghai Institute of Organic Chemistry, *Hua Hsueh Hsueh Pao* 34 (1976) 53; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 170817q.
- [154] D. Sianesi, A. Pasetti, F. Tarli, DOS 1593046 (1969), Montecatini Edison.

- [155] V. I. Soloutin, I. A. Piterkikh, K. I. Pashkevich, I. Ya. Postovskii, B. N. Kodess, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1980, 439.
- [156] A. Pasetti, F. Tarli, D. Sianesi, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 277; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 77016s.
- [157] L. W. Breed, R. L. Elliott, C. F. Key, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 88.
- [158] R. A. Bekker, G. V. Asratyan, B. L. Dyatkin, I. L. Knunyants, *Tetrahedron* 30 (1974) 3539.
- [159] R. O'B. Watts, C. G. Allison, K. P. Barthold, P. Tarrant, *J. Fluorine Chem.* 3 (1973) 7.
- [160] J. E. Nottke, US-Pat. 3928350 (1975), du Pont.
- [161] R. O'B. Watts, P. Tarrant, *J. Fluorine Chem.* 6 (1975) 481.
- [162] S. Selman, US-Pat. 3475456 (1969), du Pont.
- [163] D. C. England, *J. Fluorine Chem.* 21 (1982) 377.
- [164] D. Sianesi, A. Pasetti, F. Tarli, DOS 1543786 (1970), Montecatini Edison.
- [165] D. C. England, US-Pat. 3962279 (1976), du Pont.
- [166] T. Martini, DOS 2623089 (1977), Hoechst AG.
- [167] T. Martini, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1857.
- [168] T. Martini, DOS 2623090 (1977), Hoechst AG.
- [169] K. A. Andrianov, A. K. Dabagova, V. V. Shokina, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1974, 2063.
- [170] I. L. Knunyants, V. V. Shokina, E. I. Mysov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1973, 2725.
- [171] I. L. Knunyants, V. V. Shokina, L. M. Zabotnova, USSR 433125 (1974); *Chem. Abstr.* 81 (1974) 91055h.
- [172] D. E. Morin, US-Pat. 3213134 (1965), Minnesota Mining.
- [173] E. N. Squire, US-Pat. 4302608 (1981), du Pont.
- [174] E. P. Moore, A. S. Milian, Jr., Br. Pat. 1019788 (1966), du Pont.
- [175] S. Okazaki, A. Kurosaki, *Chem. Lett.* 1979, 57.
- [176] S. Okazaki, A. Kurosaki, *Chem. Lett.* 1978, 751.
- [177] Y. Osaka, T. Higashizuka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 7825512 (1978); Daikin Kogyo; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 59660f.
- [178] Y. Osaka, T. Tohzuka, US-Pat. 4238416 (1980), Daikin Kogyo.
- [179] Asahi Glass, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8362130 (1983); *Chem. Abstr.* 100 (1984) 5861z.
- [180] Asahi Glass, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8362131 (1983); *Chem. Abstr.* 100 (1984) 5862a.
- [181] Ya. M. Vilenchik, G. I. Yakurnova, USSR 859348 (1981); *Chem. Abstr.* 96 (1982) 34570h.
- [182] Ya. M. Vilenchik, G. I. Yakurnova, G. I. Lekontseva, L. P. Zayakina, A. P. Kharchenko, USSR 740741 (1980); *Chem. Abstr.* 93 (1980) 185774s.
- [183] P. P. Rammelt, G. Siegemund, Eur. OS 54227 (1982), Hoechst AG.
- [184] W. Mahler, P. R. Resnick, *J. Fluorine Chem.* 1973, 451.
- [185] P. B. Sargeant, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 678.
- [186] N. C. Craig, R. A. MacPhail, D. A. Spiegel, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1056.
- [187] G. J. O'Neill, C. W. Simons, C. A. Billings, DOS 2327902 (1973), W. R. Grace.
- [188] G. J. O'Neill, C. W. Simons, C. A. Billings, US-Pat. 3839589 (1974), W. R. Grace.
- [189] G. J. O'Neill, C. A. Billings, C. W. Simons, US-Pat. 3903181 (1975), W. R. Grace.
- [190] G. J. O'Neill, C. W. Simons, C. A. Billings, DOS 2327901 (1973), W. R. Grace.
- [191] P. B. Sargeant, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 415.
- [192] C. A. Billings, G. J. O'Neill, C. A. Simons, R. S. Holdsworth, DOS 2557744 (1976), W. R. Grace.
- [193] G. J. O'Neill, C. W. Simons, C. A. Billings, US-Pat. 3769429 (1973), W. R. Grace.
- [194] B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 927.
- [195] B. E. Smart, US-Pat. 3816553 (1974), du Pont.
- [196] B. E. Smart, US-Pat. 3872066 (1975), du Pont.
- [197] W. R. Dolbier, Jr., S. F. Sellers, B. H. Al-Sader, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5398.
- [198] W. R. Dolbier, Jr., S. F. Sellers, B. H. Al-Sader, T. H. Fielder, Jr., S. Elsheimer, B. E. Smart, *Isr. J. Chem.* 21 (1981) 176.
- [199] D. C. England, L. Solomon, C. G. Krespan, *J. Fluorine Chem.* 3 (1973) 63.
- [200] E. P. Moore, Jr., US-Pat. 3338978 (1967), du Pont.
- [201] K. V. Dvornikova, V. E. Platonov, G. G. Yakobson, *J. Fluorine Chem.* 11 (1978) 1.
- [202] V. M. Karpov, V. E. Platonov, G. G. Yakobson, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1976, 2295.
- [203] P. B. Sargeant, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3061.
- [204] M. J. Bunegar, R. Fields, R. N. Haszeldine, *J. Fluorine Chem.* 15 (1980) 497.
- [205] P. W. L. Bosbury, R. Fields, R. N. Haszeldine, G. R. Lomax, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 2203.
- [206] J. T. Hill, *J. Fluorine Chem.* 9 (1977) 97.
- [207] R. J. De Pasquale, K. B. Baucum, J. R. Patton, W. S. Brey, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1974, 1111.
- [208] D. C. England, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 147.
- [209] F. C. McGrew, US-Pat. 3136744 (1964), du Pont.
- [210] W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4188.
- [211] C. G. Krespan, W. R. Brasen, H. N. Cripps, *Adv. Chem. Ser.* 110 (1972) 179.
- [212] G. Diderrick, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ber.* 110 (1977) 916.
- [213] D. Sohn, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3334.
- [214] R. W. Rosser, J. A. Parker, R. J. De Pasquale, E. C. Stump, Jr., *ACS Symp. Ser.* 6 (1975) 185.
- [215] R. F. Anderson, J. O. Punderson in R. E. Banks: *Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications*, Ellis Horwood, Chichester 1979, S. 245.
- [216] H. Domininghaus: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1976, S. 255.
- [217] S. Smith in R. E. Banks: *Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds*, Ellis Horwood, Chichester 1982, S. 256.
- [218] S. M. Ogintz, C. J. Stutz, *Eur. Rubber J.* June 1980, 9.
- [219] H. L. Yeager, A. Eisenberg, *ACS Symp. Ser.* 180 (1982) 1.
- [220] H. Ukihashi, M. Yamabe, *ACS Symp. Ser.* 180 (1982) 427.
- [221] D. S. L. Slinn, S. W. Green in R. E. Banks: *Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds*, Ellis Horwood, Chichester 1982, S. 45.
- [222] J. G. Riess, M. Le Blanc, *Angew. Chem.* 90 (1978) 654; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 621.
- [223] E. P. Wesseler, R. Iltis, L. C. Clark, Jr., *J. Fluorine Chem.* 9 (1977) 137.
- [224] P. S. Malchesky, Y. Nose, *Adv. Cardiol.* 6 (1971) 72.
- [225] H. Kawa, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* 1980, 843.
- [226] C. G. Krespan, W. J. Middleton, *Fluorine Chem. Rev.* 1 (1967) 145.
- [227] K. Burger, R. Ottlinger, H. Groth, J. Firl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2494.
- [228] K. Burger, U. Waßmuth, E. Huber, D. Neugebauer, J. Riede, K. Ackermann, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 271.