

# Hexafluorpropenoxid – eine Schlüsselverbindung der organischen Fluorchemie

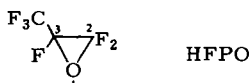
Von Hans Millauer, Werner Schwertfeger und Günter Siegemund\*

Professor Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet

Von den wichtigen C<sub>3</sub>-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<sup>[1,2]</sup> oder sind schwer zugänglich<sup>[3]</sup>.

## 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<sup>[2]</sup>.

HFPO weist einen kürzeren C–O-Abstand als der analoge Kohlenwasserstoff Propylenoxid auf; die C–CF<sub>3</sub>-Bindung ist länger als die C–CH<sub>3</sub>-Bindung in Propylenoxid. Die Bindungswinkel stimmen etwa überein<sup>[4]</sup>.

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

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

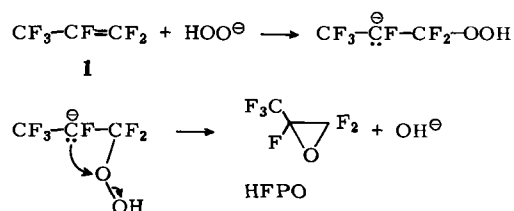
HFPO ist mäßig toxisch. Die Prüfung auf akute Inhalationstoxizität hat eine 4-Stunden-LC 50 von 3700 ppm ergeben<sup>[6]</sup>. Im Ames-Test zeigt HFPO keine mutagene Aktivität<sup>[7]</sup>.

## 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

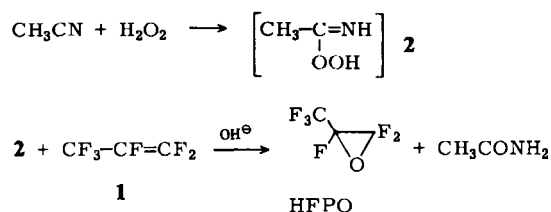
Erstmals wurde HFPO durch Umsetzung von Hexafluorpropen 1 mit 30proz. Wasserstoffperoxid in wäßrig-methanolischer Kaliumhydroxidlösung bei –40°C in ca. 35% Ausbeute erhalten<sup>[8]</sup>. Es wird angenommen, daß das Hydroperoxid-Ion, welches ein stärkeres Nucleophil als das Hydroxid-Ion ist, sich bevorzugt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



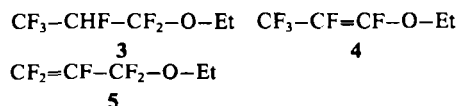
Die Reaktion kann auch in anderen, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln oder in wäßriger Lösung in Gegenwart von Natriumperfluorooctanoat durchge-

\* Dr. G. Siegemund, Dr. H. Millauer, Dr. W. Schwertfeger  
Hoechst Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80

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



Sokolov et al.<sup>[12]</sup> untersuchten die Struktur der Nebenprodukte bei der Umsetzung von **1** mit alkalischer, wäßrig-ethanolischer 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 wassermischbaren, aprotischen Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril oder Diglyme<sup>[13, 14]</sup>.

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<sup>[15, 16]</sup>. 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 Aktivoren beschrieben<sup>[17]</sup>. Die Umsätze an **1** und die Ausbeuten liegen bei der Hypohalogenit-Methode allgemein höher als bei der Peroxid-Methode.

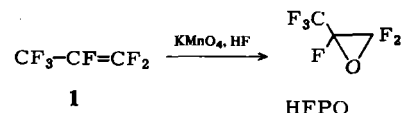
Eine Variante der Hypohalogenit-Methode besteht in der Elektrolyse eines Zweiphasengemisches aus wäßriger Alkalimetallchloridlösung und organischem Lösungsmittel in einer ungeteilten Zelle in Gegenwart von **1** und einem der obengenannten Katalysatoren oder lipophilen Komplexbildner<sup>[18]</sup>. 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<sup>[19]</sup>.

### 3.2. Elektrophile Synthesereaktionen

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



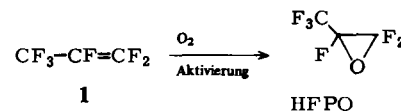
Bei Verwendung von Chromtrioxid in Fluoroschwefelsäure beträgt die Ausbeute etwa 55%<sup>[21]</sup>.

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 Bleidioxidanode verwendet werden<sup>[22, 23]</sup>. Das Verfahren wird in einer rohrförmigen Durchflußzelle durchgeführt. Die Materialausbeute beträgt 92%, die Stromausbeute liegt bei 55%<sup>[24, 25]</sup>.

### 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.

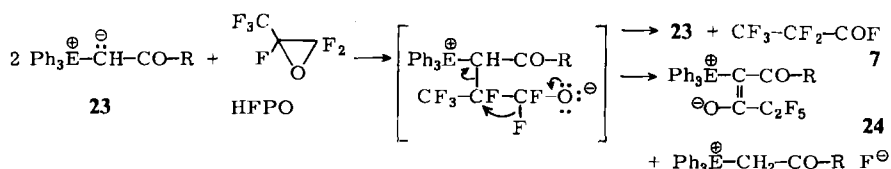


Als Nebenprodukte bilden sich hauptsächlich Carbonyldifluorid, Trifluoracetylfluorid und Hexafluoracetone. Man kann in flüssiger Phase oder in der Gasphase arbeiten.

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<sup>[26, 27]</sup>. Durch Zugabe von 5–500 ppm Benzol oder Diphenylether läßt sich die unerwünschte Umlagerung von HFPO in Hexafluoracetone unterdrücken<sup>[28]</sup>. Doppelt so hohe Ausbeuten wie in einem Reaktor aus rostfreiem Stahl erhielten Kartsov et al.<sup>[29]</sup> in einem mit Teflon® (du Pont) ausgekleideten Reaktor. Besonders hohe Ausbeuten (90% Selektivität bei 100% Um-

*Angew. Chem.* 97 (1985) 164-182





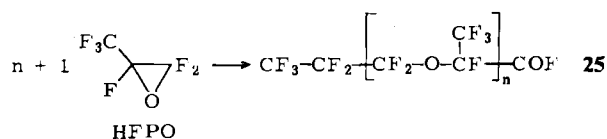
a, E = As, R = OMe; b, E = As, R = Ph; c, E = P, R = OMe; d, E = P, R = Ph

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.

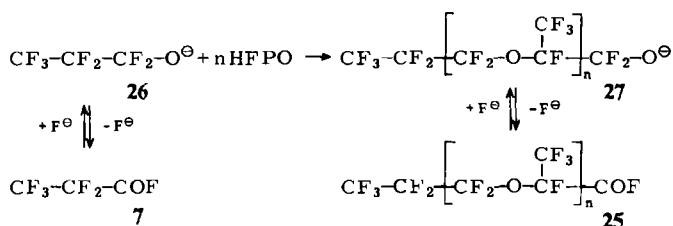
Die früher beschriebene thermische Isomerisierung von HFPO zu 7<sup>[8]</sup> konnte durch neuere Untersuchungen<sup>[75]</sup> nicht bestätigt werden.

## 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<sup>[69,76-84]</sup>.

In Tabelle 1 sind Katalysatorsysteme und die damit erzielten Oligomerisierungsgrade zusammengestellt. Viele dieser Reaktionen wurden in Gegenwart von Hexafluorpropen 1 durchgeführt<sup>[87-89,91,93,96,97]</sup> (weitere Katalysatorsysteme für die Oligomerisierung von HFPO siehe<sup>[90]</sup>).

Die Abhängigkeit des Oligomerisierungsgrades von der Natur des Lösungsmittels geht aus Tabelle 2 hervor<sup>[69]</sup>. Caesiumfluorid wurde in verschiedenen Lösungsmitteln mit HFPO bei 30° C und 10<sup>5</sup> 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 <sub>3</sub> /Acetonitril, Propionitril	1 (86%), 2 (3%)	[88]
Aktivkohle	hauptsächlich höher oligomeres Material	[89]
Ph-NMe <sub>2</sub> /Tetrahydrofuran	1 (88%)	[90]
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> /Diglyme	1 (23%), 2 (34%), > 2 (10%)	[91]
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> /Diglyme	1 (12%), 2 (30%), 3 (17%)	[91]
Trialkylsulfoniumsalz/Lösungsmittel	1-3	[92]
Tris(dialkylamino)sulfoniumsalz/Lösungsmittel	1-3	[92]
Tris(dialkylamino)sulfoniumsalz · Me <sub>3</sub> SiF/Lösungsmittel	1 (bis 7%), 2 (bis 59%), 3 (bis 45%)	[93]
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CO/Diglyme, Tetraglyme	1 (bis 77%), 2 (bis 50%), 3 (bis 40%), 4 (bis 44%)	[93, 94]
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> /Acetonitril/Acrylnitril	1 (82.7%), 2 (3.8%), ≥ 3 (11.2%)	[97]
KF/Diglyme	1 (53%)	[98]
CsF/Diglyme	1 (83%)	[99]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-CF(CF <sub>3</sub> )-COF	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<sup>[84]</sup>.

Auch unter Anwendung eines Van-de-Graaff-Generators kann HFPO oligomerisiert werden<sup>[101]</sup>.

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		

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R-COF} + \text{F}^{\ominus} & \rightleftharpoons & \text{R-CF}_2\text{-O}^{\ominus} \\
 \text{29} & & \text{28}
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R-CF}_2\text{-O}^{\ominus} + n \text{ } \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ | \\ \text{F} \quad \text{C} \quad \text{F}_2 \\ | \quad / \quad \backslash \\ \text{O} \end{array} & \longrightarrow & \text{R} \left[ \text{CF}_2\text{-O-CF} \begin{array}{c} | \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_n \text{CF}_2\text{-O}^{\ominus} \\
 & & \text{HFPO}
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{ccc}
 & & + \text{F}^{\ominus} \rightleftharpoons -\text{F}^{\ominus} \\
 & & \downarrow \\
 & & \text{R} \left[ \text{CF}_2\text{-O-CF} \begin{array}{c} | \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_n \text{COF} \quad \text{30}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{31} \quad \text{FOC}-\text{R}_f-\text{COF} + \text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{F})_2-\text{O} \xrightarrow{[\text{Kat.}]} \text{FOC}-\left[ \text{CF}(\text{F}_3)-\text{O}-\text{CF}_2 \right]_m-\text{R}_f-\left[ \text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{F}_3) \right]_n-\text{COF} \quad \text{32} \\
 \uparrow [\text{Kat.}] \\
 \text{33} \quad \text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_f)-\text{O} + \text{HFPO}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{[CF}_2\text{]}_{p+1} \\ | \\ \text{O} \end{array} + \text{F}^\ominus \longrightarrow \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{O}^\ominus \\ | \\ \text{[CF}_2\text{]}_{p+1} \\ | \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{FOC}-(\text{CF}_2)_p\text{-CF}_2\text{-O}^\ominus$$

34

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c}
 \hline
 \text{C=O} \\
 \hline
 (\text{CF}_2)_p \\
 \hline
 \text{C=O} \\
 \hline
 \end{array}
 + \text{HFPO} \xrightarrow{[\text{CsF/Diglyme}]} \\
 \text{35} \\
 \text{FOC} \left[ \begin{array}{|c}
 \hline
 \text{CF}_3 \\
 \hline
 \text{CF-O-CF}_2 \\
 \hline
 \end{array} \right]_m (\text{CF}_2)_p \left[ \begin{array}{|c}
 \hline
 \text{CF}_3 \\
 \hline
 \text{CF}_2\text{-O-CF} \\
 \hline
 \end{array} \right]_n \text{COF} \\
 \text{32}
 \end{array}$$

169

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	1:0.5	Aktivkohle CsF(AgF, Me <sub>4</sub> NF)/Diglyme CN <sup>o</sup> oder CNS <sup>o</sup>	1 (33%) 1 (70.7%) [a] 1 (74–82%)	[103] [103, 104] [105]
CF <sub>3</sub>	1:0.7 1:1	Aktivkohle Tris(4-methylpiperidino)sulfoniumfluorid · Me <sub>3</sub> SiF/ CH <sub>3</sub> CN	1 (89%) [a] 1	[104] [106]
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	1:1	Aktivkohle	1 (44.8%)	[103]
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF	1:2.36 [b]	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> /Diglyme	1 (57%), 2 (30%)	[91]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1:0.93	CsF(AgF, Me <sub>4</sub> NF)/Diglyme	1 (10.1%) [a]	[103]
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	1:0.98	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> S <sup>+</sup> F <sup>o</sup> · Me <sub>3</sub> SiF/Acetonitril	1–3	[106]
CF <sub>3</sub> –CHF–CF <sub>2</sub>	1:1.17	CsF/Triglyme	1 (22%)	[107]
	1:1.69	CsF/Tetraglyme	1 (48%), 2 (23%)	[108]
	1:3.03	CsF/Tetraglyme	1 (29%), 2 (38%), 3 (12%)	[108]
CF <sub>3</sub> –O–CF <sub>2</sub>	1:1.11	CsF/Diglyme	1 (97%)	[110]
CF <sub>3</sub> (O–CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:0.8	CsF/Diglyme	1 (53.6%) [a]	[109]
CF <sub>3</sub> (O–CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1:0.94	CsF/Diglyme	1 (47.5%) [a]	[109]
CF <sub>3</sub> (O–CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	1:1.02	CsF/Diglyme	1 (61.1%)	[109]
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> –O–CF <sub>2</sub>		CsF/Diglyme	1 (92%)	[110]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –O–CF(CF <sub>3</sub> )	1:3.58 [b]	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> /Diglyme	1 (36%)	[91]
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> –O–CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	1:1.16	CsF/Tetraglyme	1 (39%) [c]	[111]
CF <sub>2</sub> Cl	1:1.1	CsF/Tetraglyme	1 (75%)	[112]
CFCl <sub>2</sub>	1:1.1	CsF/Tetraglyme	1 (71%)	[112]
CCl <sub>3</sub>	1:1.06	CsF/Tetraglyme	1 (42%)	[110, 112]
CF <sub>2</sub> Br	1:1.26	CsF/Diglyme	1 (76%)	[113]
CF <sub>2</sub> I	1:1.05	CsF/Diglyme	1 (18.1%)	[114, 115]
CICF <sub>2</sub> –CFCl	1:1.2	CsF/Diglyme	1 (13.6%)	[116]
ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		CsF/Tetraglyme	1 (72%)	[117]
CF <sub>3</sub> –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 <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –O–CF(CF <sub>2</sub> –N <sub>3</sub> )	1:2	KF/Adiponitril/Tetraglyme	1 (34%), 2 (4%)	[119]
FSO <sub>2</sub> –CF <sub>2</sub>	1:1.08	CsF/Diglyme	1 (56%)	[120]
	1:1.85	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> S <sup>+</sup> F <sup>o</sup> · Me <sub>3</sub> SiF/Acetonitril	1–3 (Verhältnis: 1:2.54:1.22)	[106]
[d]	1:0.7	KF/CsF	1 (80%)	[121]
FSO <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1.1	KF/Diglyme	1 (56.8%)	[122]
	1:1.9	KF/Diglyme	1 (23%), 2 (50%)	[122]
MeS(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1.22	CsF/Tetraglyme	1 (35%)	[123]
EtS(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1	CsF/Tetraglyme	1 (38.9%)	[123]
	1:2	CsF/Tetraglyme	1 (11.1%), 2 (19.3%)	[123]
EtSO <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1.16	CsF/Tetraglyme	1 (29.6%)	[123]
MeOOC–CF <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1.12	CsF/Diglyme	1 (56%)	[126]
EtOOC(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1.17	CsF/Tetraglyme	1 (57%)	[126]
	1:2.2	CsF/Tetraglyme	2 (56%)	[126]
MeOOC(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1:3.8	CsF/Tetraglyme	2 (27.6%), 3 (22.4%)	[127]
MeOOC(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	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 FSO<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub>–COF isomerisiert.

Tabelle 5. Reaktionen von Perfluoridcarbonsäuredifluoriden 31 oder Perfluorlactonen 33 mit HFPO zu Additionsprodukten 32.

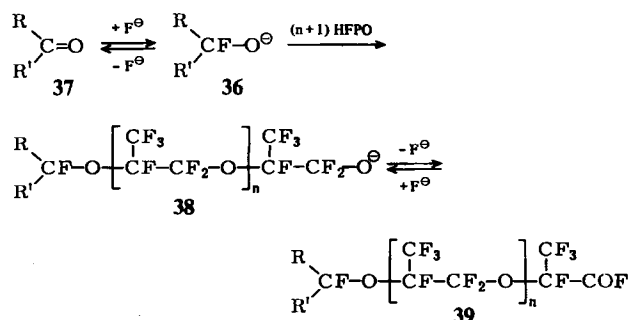
31 R <sub>f</sub>	Molverh. 31 : HFPO	Kat. [a]	m + n in 32 (Ausbeute)	Lit.
—	1:2.37	A	1 + 1 (12.3%)	[103]
—		B	1 + 1 (40.3%)	[127]
CF <sub>2</sub>	1:1.15	C	0 + 1 (85.9%)	[130]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1	C	0 + 1 (80%)	[131]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1:2.42	C	1 + 1 (80%)	[103]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1:1.15	C	0 + 1 (75%)	[131]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1:1.11	C	0 + 1 (79.9%)	[130]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		C	m + n = 2–6	[128]
CF(CF <sub>3</sub> )	1:1.44	B	0 + 1 (71.4%) 1 + 1 (8.7%)	[132]

33 R <sub>f</sub>	Molverh. 33 : HFPO	Kat. [a]	m + n in 32 (Ausbeute)	Lit.
CF <sub>2</sub>	1:1	D	0 + 1 (81%)	[134]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1.11	D	0 + 1 (87.8%)	[134]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:2.36	D	1 + 1 (82%)	[134]
(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	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.

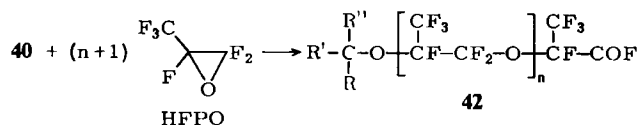
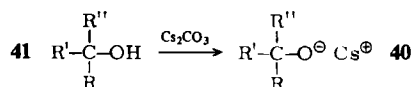
R	37	R'	Molverh. 37 : HFPO	Katalysator	n in 39 (Ausbeute)	Lit.
CF <sub>3</sub>		CF <sub>3</sub>	1:1 1:1.34 [a] 1:1	CsF/Diglyme (Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> /Diglyme Me <sub>3</sub> S <sup>+</sup> I <sup>-</sup> /Acetonitril	0 (50%) 0 (73.7%) 0 (78.5%)	[137] [91] [106]
			1:0.89	KF/Diglyme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

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

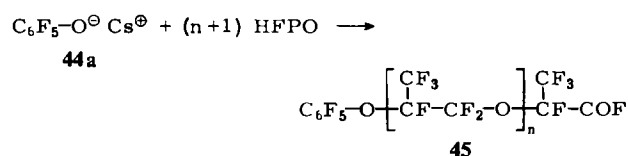
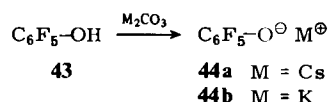
tes Katalysatorsystem die Bildung von HFPO-Oligomeren 25 weitgehend unterdrückt werden, wenn weniger reaktive Ketone zum Einsatz kommen<sup>[136]</sup>. Tabelle 6 zeigt Beispiele.

#### 4.3.3. Tertiäre fluorierte Alkoxide und Pentafluorphenolat

Bisher sind nur wenige Beispiele für die Reaktion von tertiären fluorierten Alkoxiden 40 mit HFPO bekannt geworden<sup>[79, 140]</sup>. 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.

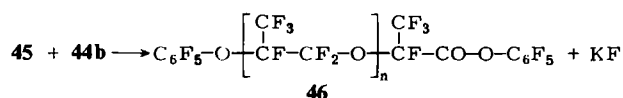


Die Umsetzung der Alkoxide 40 mit HFPO ergibt meist höher oligomere Verbindungen 42. Bei der Reaktion von 1.14 mol Cs-*tert*-Perfluoramylat mit einem Mol HFPO werden ca. 20% Monoadditionsprodukt isoliert<sup>[140]</sup>.

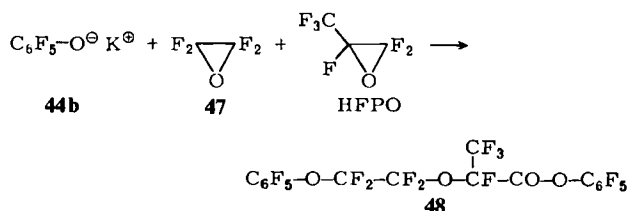


Auch Pentafluorphenol 43 kann mit Alkalimetallcarbonat in Phenolate 44 überführt werden. Das Ergebnis der Reaktion von 44 mit HFPO ist jedoch stark vom Kation abhängig. Bei Verwendung des Caesium-Ions ( $\rightarrow 44a$ ) werden die erwarteten Additionsprodukte 45 gebildet<sup>[141, 142]</sup>. 45,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

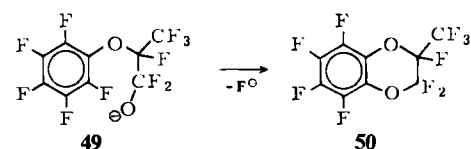
Skoblikova et al.<sup>[143]</sup> bestätigen diesen Befund und finden darüber hinaus, daß beim Einsatz von Kalium-pentafluorphenolat 44b statt der Säurefluoride 45 die Ester 46 entstehen, und zwar durch Weiterreaktion der Säurefluoride 45 mit 44b.



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%)<sup>[144]</sup>.

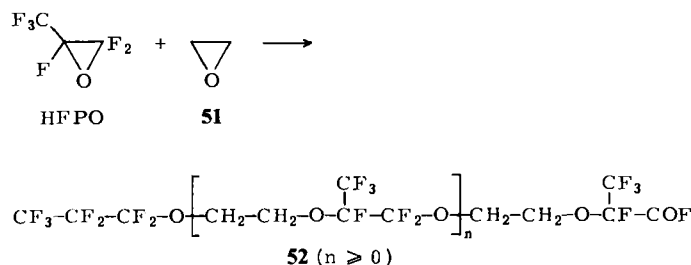




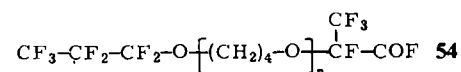
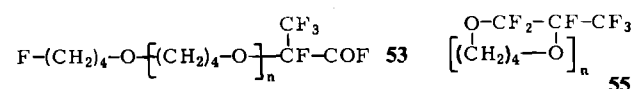
## 4.4. Reaktionen von HFPO mit Ethern

### 4.4.1. Nichtfluorierte Ether

HFPO läßt sich in Abwesenheit von Katalysatoren mit Ethylenoxid **51** zu Produkten der Struktur **52** umsetzen<sup>[145]</sup>.

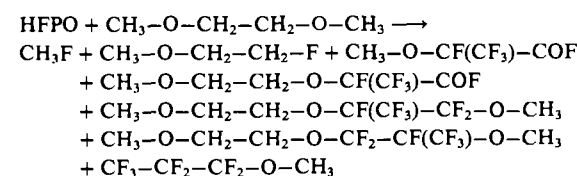


Auch Tetrahydrofuran (THF) reagiert mit HFPO. Bei 0–40°C entstehen dabei die Produkte **53–55**<sup>[146]</sup> (Mechanismus und Kinetik siehe<sup>[146,147]</sup>).



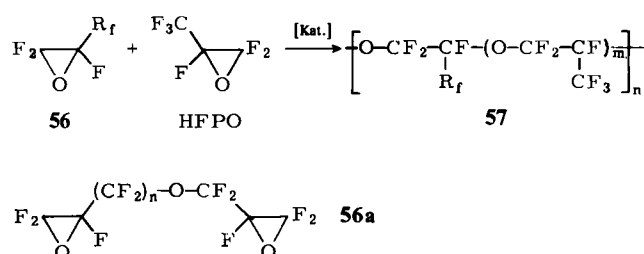
Die Umsetzung von HFPO mit reinem THF verläuft wesentlich langsamer als die Oligomerisierung von HFPO in Gegenwart von Cäsiumfluorid. Daher kann THF als Lösungsmittel bei der Herstellung von HFPO-Oligomeren **25** dienen<sup>[69]</sup>.

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



### 4.4.2. Fluorierte Ether

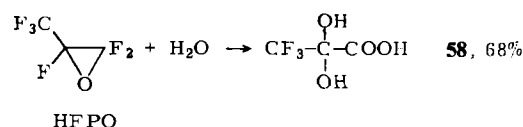
HFPO läßt sich mit anderen fluorierten Epoxiden **56** und **56a** copolymerisieren. Dabei entstehen Polyether der allgemeinen Struktur **57**. Meist dient ein fluoriertes Alkoxid als Katalysator.



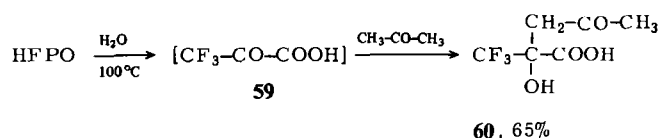
Folgende Epoxide wurden eingesetzt: **56**,  $\text{R}_f = (\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $n=0$  bis  $\approx 10$ <sup>[148]</sup>;  $\text{R}_f = (\text{CF}_2)_2\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ <sup>[149]</sup>;  $\text{R}_f = \text{CF}_2-\text{O}-\text{X}$ ,  $\text{X} = (\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ <sup>[150]</sup>,  $(\text{CF}_2)_4\text{COF}$ <sup>[150]</sup>,  $(\text{CF}_2)_2\text{CN}$ <sup>[150,151]</sup>,  $(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{F}_5$ <sup>[150]</sup>,  $\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{CN}$ <sup>[150]</sup>,  $\text{C}_6\text{F}_5$ <sup>[150]</sup>; **56a**,  $n=3$  oder  $6$ <sup>[151]</sup>.

## 4.5. Reaktionen von HFPO mit Wasser, Alkoholen und Thienen

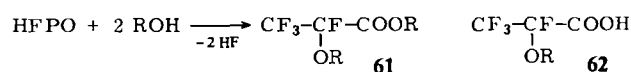
HFPO setzt sich bei Raumtemperatur in einer Glasampulle mit Wasser in Dioxan als Lösungsmittel zum Hydrat **58** der Trifluorbrenztraubensäure um<sup>[152]</sup>.



Durch Erhöhung der Temperatur und Einsatz von  $\text{SiO}_2$  läßt sich die Ausbeute auf 80% steigern (Reaktion im Stahlgefäß, Lösungsmittel: Ether)<sup>[152]</sup>. Wird die Hydrolyse in Gegenwart von Aceton vorgenommen, so reagiert die intermediär entstehende Trifluorbrenztraubensäure **59** weiter zur Säure **60**<sup>[152]</sup>.



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



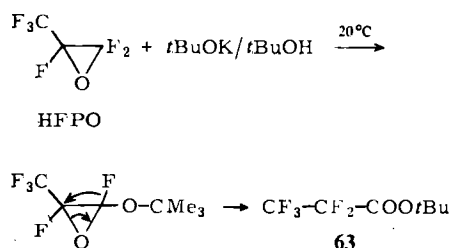
Eine Besonderheit ist die Umsetzung von HFPO mit Methanol/Kalilauge und Wasserstoffperoxid, die zur Trifluoressigsäure führt<sup>[153]</sup>. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Reaktion von HFPO mit Alkoholen zusammengestellt.

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

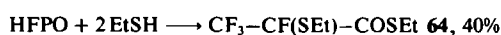
ROH/MOH	Ausbeute [%]		Lit.
	61	62	
MeOH/—	bis 96		[52, 152, 154, 155]
MeOH/KOH		16 [a]	[153]
EtOH/—	bis 70		[52, 53, 152, 156]
EtOH/NaOH		69	[154]
iPrOH/—	52		[52, 154]
sBuOH/—	28		[154]
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH/—	42		[52, 154]
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> OH/—	41		[52]
Ph-OH/—	13		[52, 154]
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH/—	14		[52, 154]
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH/NaOH		46	[157]
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> 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<sup>[158]</sup>. Maßgeblich für die Bildung des „abnormalen“ Produktes dürfte die sterische Hinderung des Alkoxids sein.

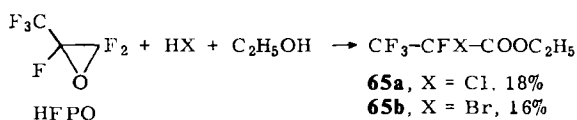


Ethanthiol reagiert mit HFPO zum Thioester **64**<sup>[52, 154]</sup>.

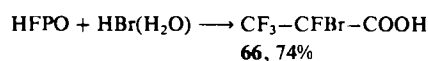


#### 4.6. Reaktionen von HFPO mit Halogenwasserstoffen und Natriumiodid

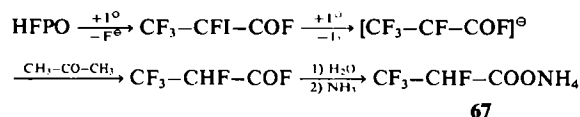
Bereits 1966 wurde die Reaktion von HFPO mit Lösungen von HCl oder HBr in Ethanol beschrieben. Unter Angriff des Halogenids an C-3 des Epoxids bildet sich der 2-Chlor- bzw. 2-Bromtetrafluorpropionsäure-ethylester **65a** bzw. **65b**<sup>[52, 154]</sup>.



Eine wesentlich höhere Ausbeute ist in<sup>[53]</sup> 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<sup>[159]</sup>.

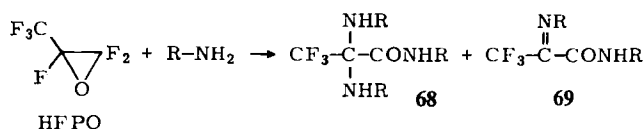


Die Reaktion von HFPO mit wasserfreiem Fluorwasserstoff wird in Abschnitt 6.2 besprochen.

#### 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

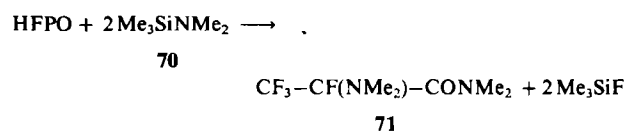
erhält man Verbindungen der Struktur **68** und/oder **69**<sup>[52]</sup>.



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

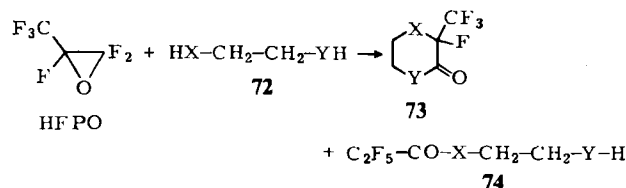
Bei diesen Umsetzungen bilden sich auch geringe Anteile an Perfluorpropionsäure-Derivaten<sup>[64]</sup>. Reaktionen von primären Aminen, bei denen das Perfluorpropionsäure-Derivat als Hauptprodukt entsteht, wurden in Abschnitt 4.1 besprochen.

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**<sup>[66]</sup>.



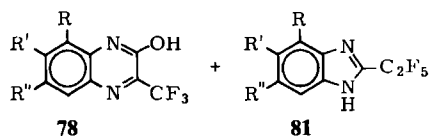
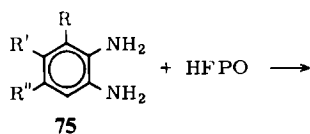
#### 4.8. Reaktionen von HFPO mit difunktionellen Alkoholen, Thiolen und aromatischen Aminen

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**<sup>[64]</sup>.



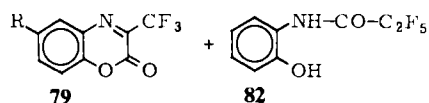
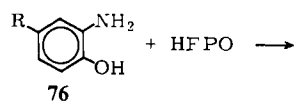
X	Y	<b>73</b> , Ausb. [%]	<b>74</b> , Ausb. [%]
O	O	40	—
O	S	19	—
S	O	21	11
S	S	26	40

Aus den *o*-disubstituierten Arenen **75**, **76** und **77** lassen sich analog die benzoanellierten Verbindungen **78**<sup>[160]</sup>, **79**<sup>[60]</sup> bzw. **80**<sup>[60]</sup> herstellen.

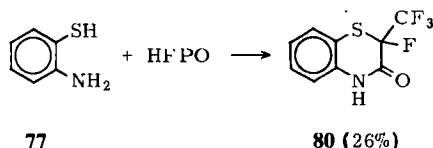


R	R'	R''	78, Ausb. [%]	81, Ausb. [%]
H	H	H	84 [60], 22	10
H	Me	H	43	
H	Cl	H	31 [a]	16.5
H	H	COOH	24.9	
-(CH=CH) <sub>2</sub> -	H	H	53	

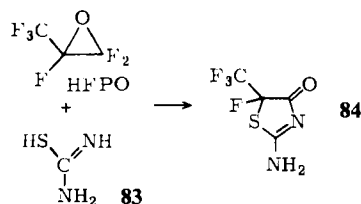
[a] Nebenprodukt: **78**, R=R'=H, R''=Cl (1.5%).



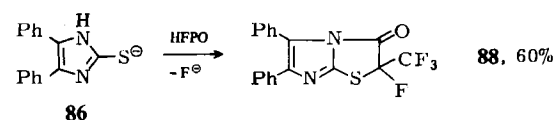
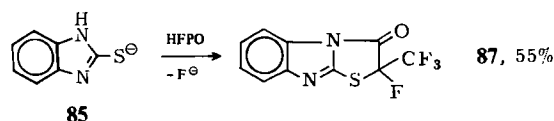
R	79, Ausb. [%]	82, Ausb. [%]
H	66 (in Dioxan) 45 (in CH <sub>3</sub> CN)	(≤7) 22
Me	76	
Cl	83	



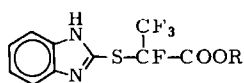
Thioharnstoff **83** und HFPO setzen sich quantitativ zum 2-Aminothiazolon **84** um<sup>[53]</sup>.



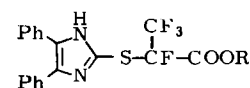
Analog zur Synthese von **84** sind aus 2-Benzimidazolthiolat **85** bzw. 4,5-Diphenyl-2-imidazolthiolat **86** und HFPO die Heterocyclusen **87** und **88** zugänglich<sup>[61]</sup>.



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**<sup>[61]</sup>.



**89**, R = Me 81%  
Et 89%  
iPr 77%  
CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl 72%

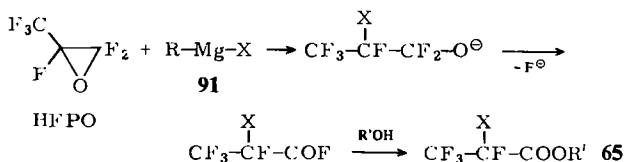


**90**, R = Me 82%  
Et 85%  
iPr 77%

## 4.9. Reaktionen von HFPO mit Organometall-Verbindungen

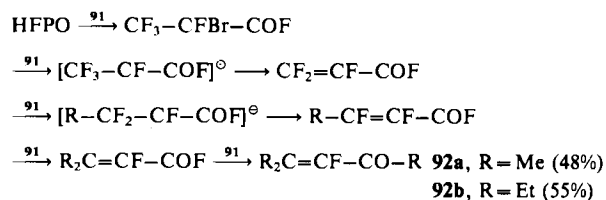
### 4.9.1. Grignard-Verbindungen

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

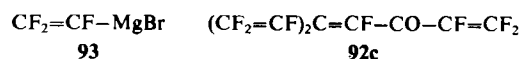


Die Reaktionen von **91** mit HFPO im Molverhältnis 1:1 liefern keine Produkte, die auf den Einbau einer Alkylgruppe in das HFPO-Molekül hindeuten. Perfluorpropionsäure-Derivate sind ebenfalls nicht nachweisbar.

Überschüssiges Grignard-Reagens **91** bewirkt Folgereaktionen zu den ungesättigten Ketonen **92**<sup>[159]</sup>.

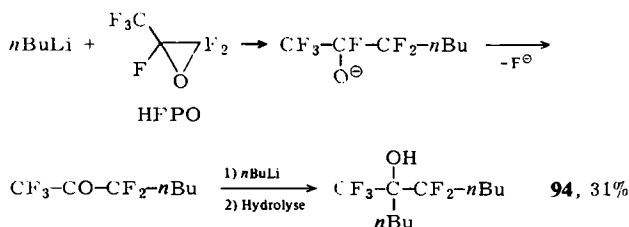


Bei der Reaktion von Trifluorvinylmagnesiumbromid **93** mit HFPO im Molverhältnis 4:1 wird nur sehr hochsiedendes Material gebildet, dessen Entstehung über das Keton **92c** (R=CF=CF<sub>2</sub>) durch weitere Umsetzung mit **93** erklärt werden kann<sup>[159]</sup>.

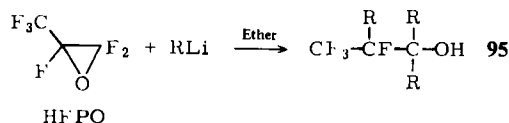


### 4.9.2. Alkylolithium-Verbindungen

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**<sup>[161]</sup>.



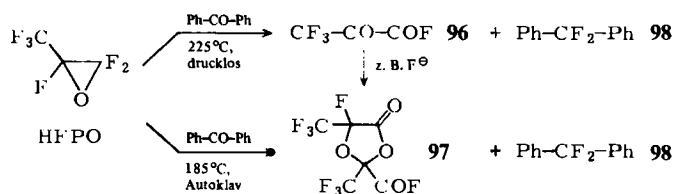
In Gegenwart von Ether greift das Nucleophil dagegen an C-3 an, und es entsteht der tertiäre Alkohol **95**,  $\text{R} = n\text{Bu}$ , in 55% Ausbeute. Für diese Reaktion sind auch andere Alkyl-Lithium-Verbindungen eingesetzt worden<sup>[161]</sup> ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ; Ausbeute 92, 52, 45, 44%).



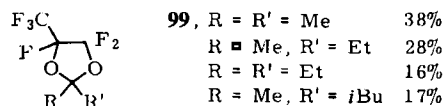
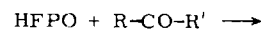
Der Versuch, HFPO mit Pentafluorphenyllithium, Trifluorvinyl-Lithium oder Trifluorpropinyl-Lithium umzusetzen, ergab keine definierten Produkte<sup>[161]</sup>.

## 5. Reaktionen von HFPO zu Perfluorbrenztraubensäurefluorid und Folgeprodukten

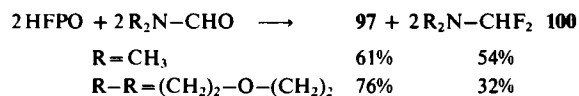
Die Umsetzung von HFPO mit Carbonylverbindungen wie Benzophenon (oder Benzaldehyd) bei etwa 200°C liefert je nach den Reaktionsbedingungen monomeres **96** oder dimeres Perfluorbrenztraubensäurefluorid **97**<sup>[162]</sup> neben Difluordiphenylmethan **98**<sup>[163]</sup>.



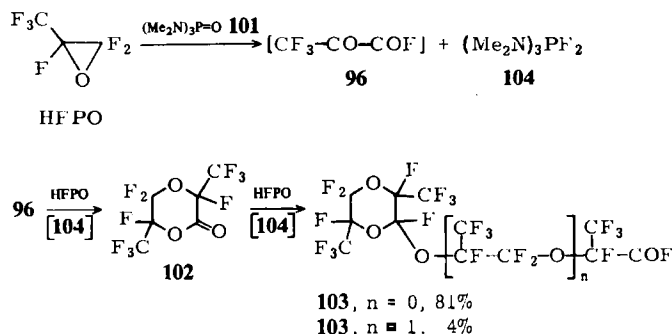
Bei 20–60°C entstehen aus HFPO und aliphatischen Ketonen dagegen 1,3-Dioxolane **99** in mäßigen Ausbeuten<sup>[164]</sup>.



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

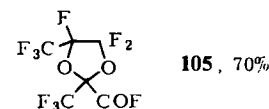


Intermediär tritt Perfluorbrenztraubensäurefluorid **96** bei der Reaktion von HFPO mit Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid **101** auf. **96** setzt sich mit weiterem HFPO zu den 1,4-Dioxanen **102** und **103** um<sup>[167]</sup>. Als Katalysator bei der Weiterreaktion von **96** mit HFPO wirkt das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

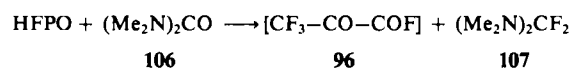


Die Umsetzung von HFPO mit einem Gemisch aus Dimethylformamid und **104** oder **101** führt ebenfalls zu den Produkten **102** und **103**, wobei Dimethylformamid nur als Reagens zur Herstellung von **96** benötigt wird, während das aus **101** entstandene oder direkt vorgelegte **104** als Katalysator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

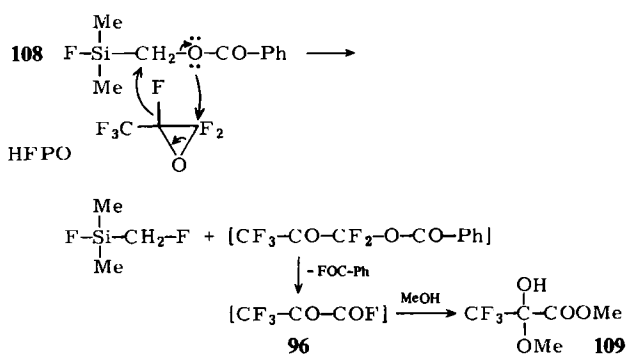
Die Reaktion von **96** mit HFPO zum Dioxan **102** (73% Ausbeute) ist auch mit dem Katalysator Caesiumfluorid in Diglyme beschrieben worden<sup>[162]</sup>. Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 140°C wird das Dioxolan **105** gefunden.



HFPO setzt sich auch mit Tetramethylharnstoff **106** zu **96** und dessen Folgeprodukten um<sup>[93]</sup>. 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**<sup>[93]</sup>.

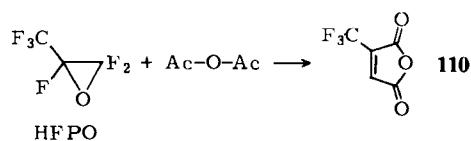


Die Umsetzung von HFPO mit dem Silan **108** wird ebenfalls über Perfluorbrenztraubensäurefluorid **96** for-



muliert. Aufarbeitung mit Methanol führt zum Trifluorbrenztraubensäure-Derivat **109**<sup>[169]</sup>.

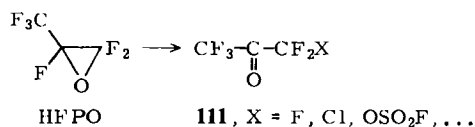
Auch die unerwartete Bildung von  $\alpha$ -Trifluormethylmaleinsäureanhydrid **110** aus HFPO und Acetanhydrid verläuft offensichtlich über **96**. Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf wurde durch Umsetzung von **96** (eingesetzt als Dimer **97**) mit Acetanhydrid abgesichert<sup>[163]</sup>.



## 6. Reaktionen von HFPO mit Elektrophilen

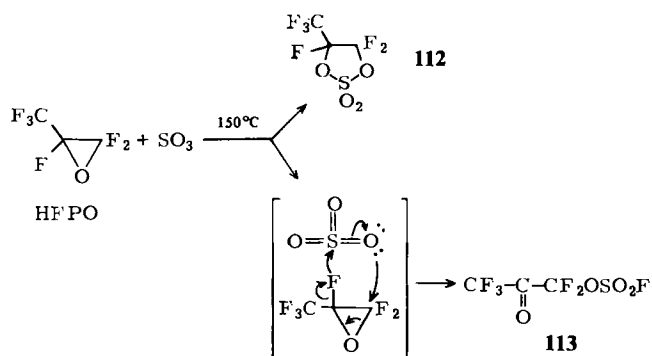
### 6.1. Allgemeines

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.



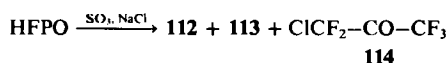
Einheitliche mechanistische Vorstellungen über die Bildung der Ketone **111** aus HFPO und seinen mehr oder weniger elektrophilen Reaktionspartnern liegen noch nicht vor.

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



Da sich **112** weder thermisch noch in Gegenwart von KF, SO<sub>3</sub> oder NEt<sub>3</sub> zu **113** isomerisieren läßt, werden zwei unabhängige Synthesewege angenommen<sup>[170]</sup>. **113** bildet sich ebenfalls beim Erhitzen von HFPO mit FSO<sub>3</sub>H auf 200–220°C, bei Zugabe von Chrom(III)-oxid schon bei Raumtemperatur als einziges Produkt<sup>[21]</sup>.

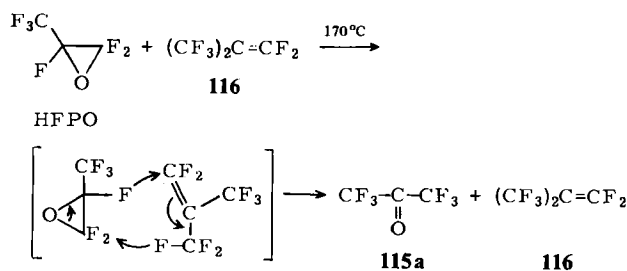
Wird der Reaktionsmischung aus HFPO und SO<sub>3</sub> noch NaCl zugesetzt, so tritt zusätzlich zu **112** und **113** Chlorpentafluoracetone **114** auf<sup>[170]</sup>.



**114** wird auch als Hauptprodukt bei der thermischen Umsetzung von HFPO mit CaCl<sub>2</sub><sup>[171]</sup> sowie mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[170]</sup> gefunden, während mit SbCl<sub>5</sub> neben **114** überwiegend Hexafluoracetone **115a** isoliert werden kann<sup>[170]</sup>. Erklärt werden kann dieses unterschiedliche Verhalten mit der festen Bindung des Fluors in Calcium- bzw. Sulfonylfluoriden.

### 6.2. Isomerisierung von HFPO zu Hexafluoracetone

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 Hexafluoracetone **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<sup>[170]</sup>.

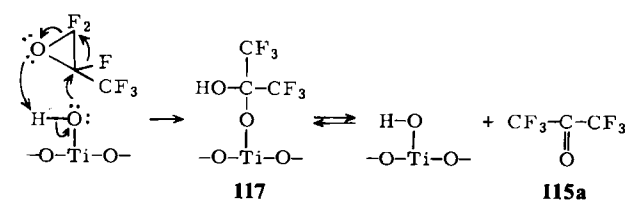


Ähnlich wird die Isomerisierung von HFPO zu **115a** in Gegenwart von SbF<sub>5</sub> zu formulieren sein, die sich bei quantitativem Umsatz von HFPO praktisch ausschließlich zu **115a** führen läßt<sup>[172, 173]</sup>.

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



Metalloxide, die wie TiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 TiO<sub>2</sub>, das mit HFPO<sup>[175]</sup> oder mit **115a**<sup>[176]</sup> 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<sup>[175]</sup>.

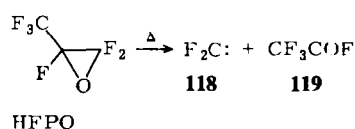


Aktivität und Selektivität von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sollen sich verbessern lassen, wenn sie mit HF oder  $\text{NH}_4\text{F}$  vorbehandelt<sup>[177–180]</sup>, mit HFPO formiert<sup>[181]</sup> oder mit Promotoren wie Perfluorketonen oder Perfluoralkyl-fluorformiaten<sup>[182]</sup> beladen werden. Ebenso wird die Verwendung von Mischoxiden, z. B. von  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[177]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ <sup>[179,180]</sup>, für HFPO-Umsätze bis 100% und Selektivitäten für **115a** bis 97% bei 110–130°C beschrieben.

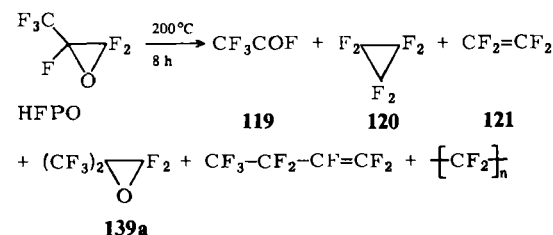
Isomerisierungen von HFPO zu **115a** in flüssiger Phase haben unterschiedlichen Erfolg. Während  $\text{AlCl}_3$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  bei Raumtemperatur HFPO zu 79% in **115a** und etwas **7** umlagert<sup>[174]</sup>, verläuft die Umwandlung in Fluorwasserstoff bei 100°C unter autogenem Druck mit 99% Umsatz und 99% Selektivität<sup>[183]</sup>. **115a** liegt dann als Addukt 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<sup>[184]</sup>.



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**,



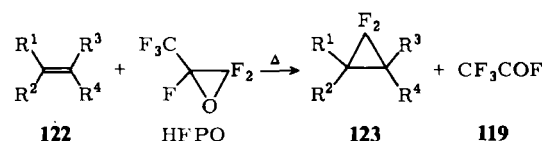
Octafluorisobutenoxid **139a**, Perfluor-1-buten und Polytetrafluorethylen<sup>[185]</sup>.

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  $(\text{CF}_3)_3\text{-}_x\text{PF}_x$  ( $x=1\text{--}4$ ). 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. Fluorocyclopropane

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<sup>[185]</sup>. Das *cis*-Isomer von **122d** verhält sich entsprechend. Die reinen Isomere **123d** werden erst bei länge-

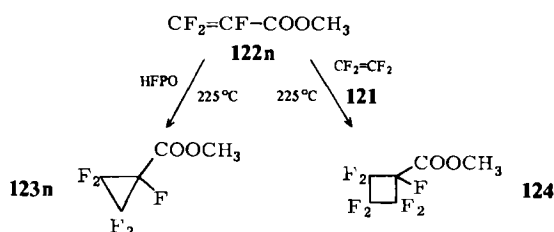
Tabelle 8. Reaktionen von Alkenen **122** mit HFPO zu Fluorocyclopropanen **123**.

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

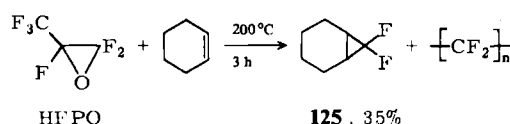
[a] Kp = 62–64°C/100 Torr. [b] Fp = 41–43°C.

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

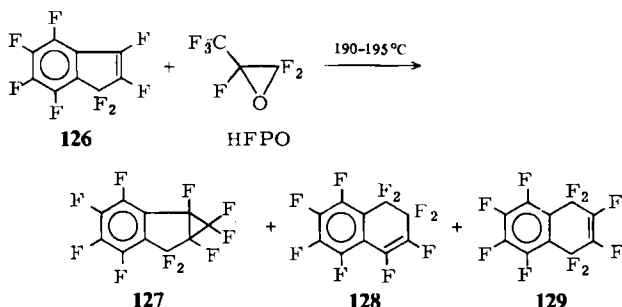
Interessant ist die Beobachtung, daß HFPO bei 225°C mit **122n** zu **123n** reagiert<sup>[199]</sup>, **121** jedoch noch kein Difluorcarben **118** freisetzt, sondern sich an **122n** zu Heptafluorocyclobutancarbonsäure-methylester **124** cycloaddiert.



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

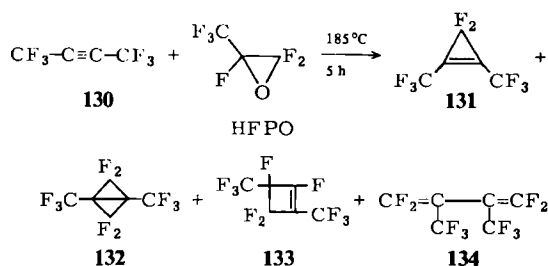


Das Cycloadditionsprodukt **127**, das durch Reaktion von **118** mit Perfluorinden **126** entsteht, lagert sich teilweise schon bei 190–195°C in die Perfluordihydronaphthaline **128** und **129** um, die bei 230°C die Hauptprodukte sind<sup>[202]</sup>.

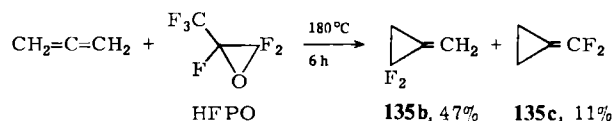


### 7.1.2. Fluorocyclopropene und difluorierte Methylencyclopropane

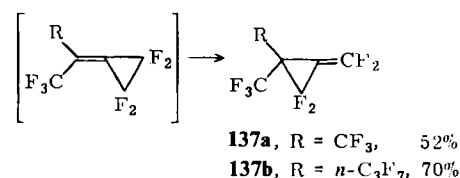
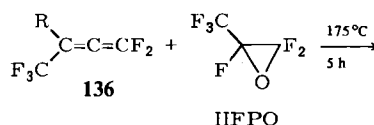
Wird Difluorcarben **118** in Gegenwart von Alkenen oder Allenen aus HFPO eliminiert, so werden sowohl 1:1- als auch 2:1-Additionsprodukte erhalten. Hexafluorbutin **130** etwa addiert **118** beim Erhitzen mit HFPO auf 185°C im Molverhältnis 1:1 zu 3,3-Difluor-1,2-bis(trifluormethyl)cyclopropen **131**<sup>[203]</sup>. 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-methylencyclopropan **135b** und nur wenig in dessen Isomer 1-(Difluormethylen)cyclopropan **135c** umgewandelt wird<sup>[204]</sup>, das aus **135b** durch thermische Umlagerung entsteht.

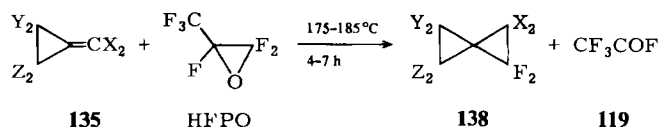


Bei substituierten Perfluorallen **136** lagern sich dagegen die Primärprodukte schon bei 175°C vollständig in die perfluorierten Methylencyclopropane **137** um<sup>[205]</sup>.



### 7.1.3. Fluorierte Spiropentane

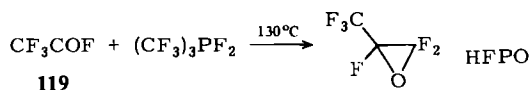
Auch Methylencyclopropane **135** addieren Difluorcarben **118** an der exocyclischen Doppelbindung unter den Bedingungen der HFPO-Zersetzung und gehen in fluorierte Spiropentane **138** über. Es gelang auf diesem Wege, Difluor- **138a**, Tetrafluor- **138b, c**, Hexafluor- **138d** und Perfluorspiropentane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



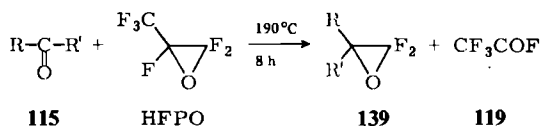
	X	Y	Z	Ausb. [%]
a	H	H	H	34
b	H	H	F	—
c	F	H	H	—
d	F	F	H	63
e	F	F	F	36

### 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<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> erzeugt wurde, zu HFPO<sup>[184]</sup>.

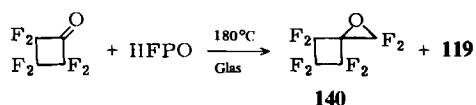


HFPO läßt sich auch für die Synthese anderer Perfluorepoxyde **139** heranziehen, die bei den Temperaturen der Freisetzung von **118** aus HFPO stabil bleiben. Beispiele dafür sind die Reaktionen von HFPO mit Perfluorketonen **115** bei  $190^\circ\text{C}$ <sup>[200, 206]</sup>. Ausbeuteangaben außer für **139a** (50%) fehlen.

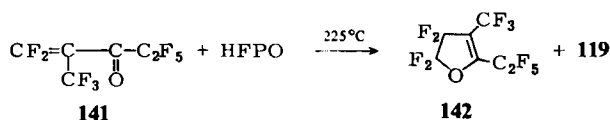


**a**, R = R' = CF<sub>3</sub>; **b**, R = R' = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; **c**, R = iC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, R' = CF<sub>3</sub>;  
**d**, R = R' = CF<sub>2</sub>Cl; **e**, R = CCl<sub>3</sub>, R' = CF<sub>3</sub>

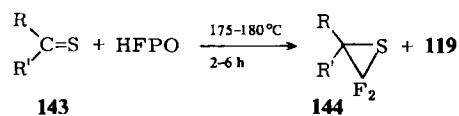
Das sowohl thermisch als auch strahlenchemisch sehr stabile Perfluorspiroepoxid **140** ist durch Umsetzung von HFPO mit Perfluorcyclobutanon bei  $180^\circ\text{C}$  mit mehr als 90% Ausbeute erhältlich, geht allerdings bei  $220^\circ\text{C}$  in Stahlgefäßen in Folgeprodukte über<sup>[207]</sup>.



Wird Difluorcarben **118** aus HFPO in Gegenwart von Perfluorethyl-(1-methylvinyl)keton **141** bei  $225^\circ\text{C}$  erzeugt, so bildet sich unter Einbeziehung von Ketofunktion und C=C-Bindung das Perfluor-2,3-dihydrofuran **142**<sup>[208]</sup>.

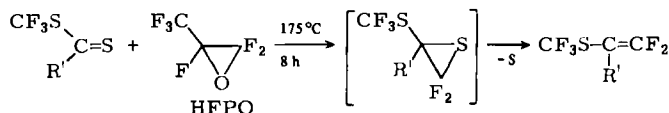


Das Ergebnis der Copolyrolysen von Thiocarbonylverbindungen **143** mit HFPO bei  $175\text{--}180^\circ\text{C}$  sind die fluorierten Thiirane **144**, die in Ausbeuten bis 56% unter streng kontrollierten Bedingungen erhalten werden<sup>[209–211]</sup>.



	R	R'	Ausb. [%]
<b>a</b>	F	F	50
<b>b</b>	CF <sub>3</sub>	F	42.5
<b>c</b>	Cl	F	20–30
<b>d</b>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	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<sup>[212]</sup>.



**143 e**, R' = CF<sub>3</sub>S

**143 f**, R' = Cl

**143 g**, R' = F

**145 e**, 47,5%

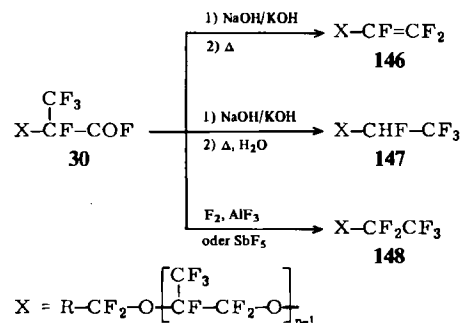
**145 f**, 40,6%

**145 g** –

Unverändert bleibt das Amin Pentafluor-2-aza-1-propen, CF<sub>3</sub>–N=CF<sub>2</sub>, wenn es mit HFPO auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt wird<sup>[213]</sup>. Als Pyrolyseprodukte von HFPO wurden CF<sub>3</sub>COF **119** und CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> 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(CF<sub>3</sub>)–COF sehr verschiedene Einsatzgebiete haben. Technisch relevante Derivate von **30** sind Comonomere **146** mit der Trifluorvinyl-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<sup>[214]</sup>.



### 8.1. Comonomere für die Modifizierung von Polytetrafluorethylen (PTFE)

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

Perfluorpropylvinylether **146**, R = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 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 Hostafon® TFA (Hoechst AG) wird es für Auskleidungen von Rohren, Ventilen und Pumpen sowie für Draht- und Kabelisierungen verwendet<sup>[215, 216]</sup>. 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)<sup>[217]</sup>. Bei einer Thermostabilität bis  $285^\circ\text{C}$  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<sup>[218]</sup>.

Die Copolymerisate aus **121** und **146**,  $R = \text{FSO}_2\text{CF}_2$ ,  $n=2$  und  $R = \text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CF}_2)_2$ ,  $n=1-2$ , enthalten nach der Hydrolyse Ionenaustauscher-Gruppen an einem perfluorierten Kohlenstoffgerüst. Hauptanwendungsgebiet dieser Produkte ist heute die Membrantechnologie der Chloralkali-Elektrolyse (Nafion®, du Pont; Flemion®, Asahi Glass)<sup>[219,220]</sup>.

## 8.2. Perfluorierte Polyether

Oligomeres HFPO **25**,  $n=8-100$ , liefert bei Behandlung mit Fluorierungsmitteln (Fluor,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ) 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<sup>[221]</sup> (Beispiel: Krytox®, du Pont).

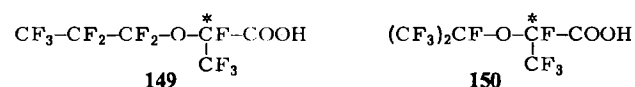
## 8.3. Sauerstofflösende perfluorierte Inertflüssigkeiten

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<sup>[222,223]</sup>.

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

## 8.4. Hilfsreagentien für Synthese und Analyse

Sowohl dimeres HFPO (**25**,  $n=1$ ), als auch das Produkt der nucleophil katalysierten Reaktion von Hexafluoracetone mit HFPO (**39**,  $n=0$ ,  $R=R'=\text{CF}_3$ ) 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  $\alpha$ -Aminosäuren N-acyliert. Die so erhaltenen Diastereomere ließen sich gaschromatographisch trennen<sup>[138,225]</sup>.



## 8.5. HFPO als Vorprodukt für Hexafluoracetone

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

## 9. Ausblick

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

werden<sup>[187-190,192,193]</sup>, 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.* **A6** (1972) 1027.
- [3] N. Ishikawa, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **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. Filyakova, 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. I. 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. Hecklen, 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. Tozuka, 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) 43088q.
- [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. Makitra, 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. Platoshin, 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. Dolgopolskii, *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. Dolgopolskii, G. M. Khrostik, *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. Krukovskii, 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. Krukovskii, 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. Krukovskii, 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) 25879t.
- [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.* 1 (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. Yakunova, *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. Munkata, S. Samejima, DOS 2708677 (1978), Asahi Glass.
- [127] E. J. Soloski, C. Tamborski, T. Psarras, *J. Fluorine Chem.* 11 (1978) 601.
- [128] A. A. Glazkov, A. V. Ignatenko, S. P. Krukovskii, 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. Munkata, 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. Ryazanov, 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. Krukovskii, V. A. Ponomarenko, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 18 (1976) 1805.
- [147] T. G. Shchibrya, S. P. Krukovskii, 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. Tyuleneva, *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. Piterskikh, 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. Zabolotnaya, 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. 1* 1982, 2203.
- [206] J. T. Hill, *J. Fluorine Chem.* 9 (1977) 97.
- [207] R. J. De Pasquale, K. B. Baucom, 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. Diderrich, 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. Nosé, *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.