

## Darstellung und Fluorierung von Oligomeren des Hexafluorpropens

Sigmar P. v. Halasz<sup>1)</sup>, Friedhelm Kluge und Thomas Martini<sup>2)</sup>

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius und Brüning,  
D-6230 Frankfurt (Main) 80, Postfach 800320

Eingegangen am 18. April 1973

Tris[2-(2*H*-hexafluorpropoxy)äthyl]amin (**1**), aus Triäthanolamin und Hexafluorpropen darstellbar, katalysiert die Oligomerisierung von Hexafluorpropen. In Gegenwart von Triäthylamin entstehen selektiv Trimere der Formel C<sub>9</sub>F<sub>18</sub>. Ohne Zusatzbase bleibt die Oligomerisierung auf der Stufe der Dimeren der Formel C<sub>6</sub>F<sub>12</sub> stehen, wobei mit 96% bevorzugt Perfluoro(4-methyl-*trans*-2-penten) (**2**) entsteht. Die Hexafluorpropen-Dimeren liefern mit F<sub>2</sub> bei -78°C quantitativ das bekannte Perfluoro(2-methylpentan) (**6**). Die Addition von Fluor an Hexafluorpropen-Trimere ergibt bei 30°C das neue Perfluoro(3-isopropyl-2-methylpentan) (**10**) in etwa 95 proz. Ausbeute. Bei 100°C entsteht neben wenig **10** unerwartet als ein weiteres neues Perfluorononan-Isomeres Perfluoro(3-äthyl-2,3-dimethylpentan) (**12**), dessen Bildung durch eine Isomerisierung während des Fluorierungsschrittes erklärt wird. Die Strukturen beider Isomeren von C<sub>9</sub>F<sub>20</sub> werden durch IR- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren belegt. Die beschriebenen Fluorierungen werden auf einem einfachen Wege mit elementarem, unverdünntem Fluor sowie ohne Lösungsmittel für die vorgelegten Olefine und in Abwesenheit einer zusätzlichen mechanischen Rührvorrichtung vorgenommen.

### Preparation and Fluorination of Hexafluoropropene Oligomers

Tris[2-(2*H*-hexafluorpropoxy)ethyl]amine (**1**), which can be prepared by treatment of triethanolamine with hexafluoropropene, catalyzes the oligomerization of hexafluoropropene. In the presence of triethylamine as additional base only trimers of the formula C<sub>9</sub>F<sub>18</sub> are formed. Without *tert*-alkylamine the oligomerization leads to dimers of the formula C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, the formation of perfluoro(4-methyl-*trans*-2-pentene) (**2**) (96%) being favored. Hexafluoropropene dimers react with elemental fluorine at -78°C to give the known perfluoro(2-methylpentane) (**6**) in quantitative yield. The fluorination of hexafluoropropene trimers at 30°C results in the formation of the new perfluoro(3-isopropyl-2-methylpentane) (**10**) in about 95 percent yield. At 100°C only small amounts of the normal addition product **10** are formed. The main product in this case is perfluoro(3-ethyl-2,3-dimethylpentane) (**12**), a further new isomer of perfluorononane. Formation of **12** can be explained by assuming that isomerization takes place during the fluorination step. The structures of the two isomers of the formula C<sub>9</sub>F<sub>20</sub> have been confirmed by i.r. and <sup>19</sup>F n.m.r. spectra. The described fluorination reactions may be carried out in a simple manner, with undiluted fluorine, without the use of inert solvents for the olefins, and without additional mechanical mixing.

Die anionen-initiierte nucleophile Oligomerisierung von Hexafluorpropen wurde in letzter Zeit mehrfach beschrieben. Als Katalysatoren kommen Halogenide oder

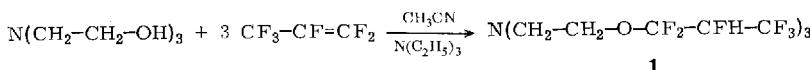
<sup>1)</sup> Korrespondenz bezüglich der Elementarfluorierung an diesen Autor.

<sup>2)</sup> Korrespondenz bezüglich der Oligomerisierung an diesen Autor.

Hydroxide der ersten Hauptgruppe des Periodensystems, quartäre Ammoniumverbindungen sowie KHF<sub>2</sub> zur Anwendung<sup>3)</sup>. Auch Aminoverbindungen wie Tetraakis(dimethylamino)äthylen, Tetramethylguanidin oder Trimethylamin katalysieren die Reaktion<sup>4,5)</sup>. Diesen Verfahren haftet der Nachteil an, stets zu Gemischen an Dimeren und Trimeren des Hexafluorpropens in wechselndem Mengenverhältnis zu führen. Außerdem sind meist höhere Temperaturen und Drucke erforderlich.

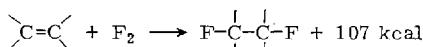
Uns gelang es zu zeigen, daß die durch Addition von Hexafluorpropen an *tert*-Alkanolamine herstellbaren Hexafluorpropyläther, insbesondere der vom Triäthanolamin, sich ausgezeichnet eignen, Hexafluorpropen selektiv zu dimerisieren oder zu trimerisieren. Voraussetzung für die Trimerisierung ist die Anwesenheit eines *tert*-Alkylamins als zusätzlichen Nucleophils. Ohne *tert*-Alkylamin entstehen praktisch nur Dimere. Das Verfahren kann drucklos und kontinuierlich im Glaskolben durchgeführt werden und ermöglicht die Darstellung beliebiger Mengen der Oligomeren C<sub>6</sub>F<sub>12</sub> oder C<sub>9</sub>F<sub>18</sub>.

Das für die Oligomerisierung besonders geeignete Tris[2-(2*H*-hexafluorpropoxy)-äthyl]amin (**1**) läßt sich durch Umsetzung von Triäthanolamin mit Hexafluorpropen in Gegenwart von Triäthylamin in Acetonitril einfach darstellen.



Perfluorolefine lassen sich mit elementarem Fluor meist mit nur mäßigen Ausbeuten zu den entsprechenden perfluorierten Alkanen umsetzen<sup>6-8)</sup>.

Da bei der Reaktion gemäß der Gleichung



eine erhebliche Wärmemenge frei wird, bilden sich oft Fragmentierungsprodukte; denn die Spaltung einer C—C-Einfachbindung z.B. in Hexafluoräthan benötigt 97 kcal/mol<sup>9</sup>, und die Spaltung einer C=C-Doppelbindung z.B. in Tetrafluoräthylen nur 76 kcal/mol<sup>10</sup>. Additionsreaktionen von Fluor an Doppelbindungen von Perfluorolefinen laufen, wie bereits ausführlich untersucht<sup>11)</sup>, in flüssiger wie in gasförmiger Phase radikalisch ab, weshalb durch Rekombination zweier C-Radikale

<sup>3)</sup> *Du Pont de Nemours and Company* (Erf. W. J. Brehm, K. G. Brenner, H. S. Eleuterio und R. W. Meschke) US-Pat. 3918501 (27. 2. 1958) [C. A. **54**, 20875f (1958)].

<sup>4)</sup> *Du Pont de Nemours and Company* (Erf. D. F. Knaak) US-Pat. 2983764 (31. 8. 1959) [C. A. **53**, 3027c (1959)].

<sup>5)</sup> W. Brunkill, W. T. Flowers, R. Gregory und R. N. Haszeldine, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 1444.

<sup>6)</sup> W. A. Sheppard und C. M. Sharts, Organic Fluorine Chemistry, 1. Aufl., S. 53, W. A. Benjamin, New York 1969.

<sup>7)</sup> E. Forche in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 12, Thieme, Stuttgart 1962.

<sup>8)</sup> J. M. Tedder in Advances in Fluorine Chemistry (Herausg. M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe), 1. Aufl., Bd. 2, S. 104, Butterworths, London 1961.

<sup>9)</sup> J. W. Coomber und E. Whittle, Trans. Faraday Soc. **63**, 1394 (1967).

<sup>10)</sup> K. F. Znbov, O. M. Uy und J. L. Margrave, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5090 (1968).

<sup>11)</sup> A. S. Rodgers, J. Phys. Chem. **69**, 254 (1965).

in beträchtlichem Ausmaß dimere Produkte anfallen können<sup>12)</sup>. Um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu unterdrücken, wurden Elementarfluorierungen der vorgelegten Olefine unter Verdünnung des Fluorstroms mit inerten Gasen und in inerten Lösungsmitteln vorgenommen. Außerdem waren für die Addition von Fluor zum Teil aufwendige Apparaturen notwendig<sup>13,14)</sup>.

Wir fanden, daß sich Hexafluorpropen-Dimere ohne Lösungsmittel mit elementarem, unverdünntem Fluor bei -78°C in einer einfachen konventionellen Glasapparatur ohne Rührvorrichtung in quantitativen Umsätzen sowie mit 98 proz. Ausbeute zu strukturell einheitlichem Perfluor(2-methylpentan) (**6**) umsetzen lassen.

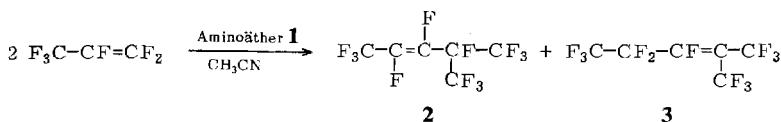
Das Perfluoralkan **6** ist bisher nur in mittleren Ausbeuten und stets zusammen mit destillativ schwer abtrennbaren Nebenprodukten auf folgenden Wegen gewonnen worden: durch Fluorierung von 2-Methylpentan mit Kobalttrifluorid<sup>15)</sup>, durch Reaktion von Hexafluorpropen mit Stickstofftrifluorid im Autoklaven bei 500°C<sup>16)</sup> sowie durch photochemische Reaktion zwischen Hexafluorpropen und Perfluorpiriperidin<sup>17)</sup>.

Weiterhin ergibt die Elementarfluorierung der von uns dargestellten Hexafluorpropen-Trimeren bei 30°C das einheitliche, bisher unbekannte Perfluor(3-isopropyl-2-methylpentan) (**10**) in etwa 95 % Ausbeute. Überraschenderweise führt dieselbe Fluorierung bei 100°C unter gleichzeitiger Isomerisierung (Wanderung einer Trifluormethyl-Gruppe) zu dem bisher ebenfalls unbekannten C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>-Isomeren Perfluor(2-äthyl-2,3-dimethylpentan) (**12**).

### 1) Synthese von Dimeren des Hexafluorpropens

Die Dimerisierung gelingt selektiv, wenn man das Fluorolefin in eine Lösung des reinen Aminoäthers **1** in Acetonitril einleitet. Dabei bilden sich mit einem Anteil von >90 % die Dimeren **2** und **3** im Verhältnis 96:3.9. Ihre Strukturen lassen sich <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch bestimmen<sup>18)</sup>. Einen weiteren Strukturbeweis bringt die unten beschriebene Elementarfluorierung.

Die Wirksamkeit von **1** ist einerseits auf das hohe Lösungsvermögen für Hexafluorpropen zurückzuführen, andererseits ist der Aminoäther **1** offensichtlich noch genügend nucleophil, um eine Oligomerisierung katalysieren zu können. Dabei ist anzunehmen, daß ebenso wie bei der F<sup>2-</sup>-initiierten Oligomerisierung<sup>19)</sup> ein inter-



<sup>12)</sup> W. T. Miller jr. und S. D. Koch jr., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3084 (1957).

<sup>13)</sup> W. T. Miller (Erf. W. T. Miller), Brit. Pat. 839034 (29. 6. 1960) [C. A. **54**, 24393e (1960)].

<sup>14)</sup> W. T. Miller jr., J. O. Stoffer, G. Fuller und A. C. Currie, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 51 (1964).

<sup>15)</sup> V. E. Stiles und G. H. Cady, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3771 (1952).

<sup>16)</sup> R. D. Dresden, F. N. Tlumac und J. A. Young, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5831 (1960).

<sup>17)</sup> R. E. Banks, K. Mullen, W. J. Nicholson, C. Oppenheim und A. Prakash, J. C. S. Perkin I **1972**, 1098.

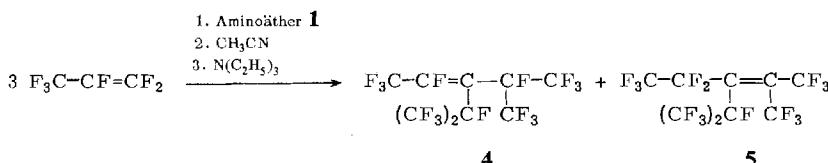
<sup>18)</sup> Ch. Schumann und F. Cavagna, Farbwerke Hoechst AG, Publikation in Vorbereitung.

<sup>19)</sup> J. A. Young in Fluorine Chemistry Reviews (Herausg. P. Tarrant), 1. Aufl., Bd. 1, S. 359, Marcel Dekker, New York 1967.

mediär gebildetes carbanion-ähnliches Assoziat zwischen **1** und Hexafluorpropen die Addition an ein weiteres Molekül Fluorolefin bewirkt. Eine durch  $\text{Fe}^\ominus$  katalysierte Dimerisierung, hervorgerufen durch Dehydrofluorierung von **1**, kann unter den angewandten Bedingungen ausgeschlossen werden, da bei Zugabe von Flußsäure zu **1** die Oligomerisierung vollständig unterbunden wird.

## 2) Synthese von Trimeren des Hexafluorpropens

Gibt man zu der aus Acetonitril und **1** bestehenden Reaktionslösung 5 Mol-% Triäthylamin (bezogen auf eingesetzte Menge an **1**), so verringert sich der Dimerenanteil des Oligomerisats auf ca. 10%. Als Hauptprodukt werden nun zu 85% Trimere gebildet. Erhöhte Triäthylaminzugabe lässt den Trimerenanteil auf >92% ansteigen. Am einfachsten lässt sich die Trimerisierung durchführen, wenn bei der Darstellung von **1** über die geforderte Menge Hexafluorpropen in die Reaktionslösung eingeleitet wird. Die Umsetzung führt zu einem Isomerengemisch, welches sich hauptsächlich aus **4** und **5** im Verhältnis 29.7:65.9 zusammensetzt. <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen und Elementarfluorierung sichern die Strukturen.

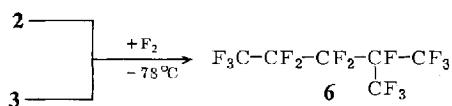


In Gegenwart von Triäthylamin läßt sich auch die Addition von Hexafluorpropen an das Dimerengemisch **2** und **3** durchführen, so daß angenommen werden kann, daß bei der Trimerisierung freies Dimeres auftritt. Das anfallende Trimeren-Gemisch zeigt praktisch die gleiche Zusammensetzung wie oben.

Triäthylamin allein, gelöst in Acetonitril, ist unter den angewandten Bedingungen nicht in der Lage, Hexafluorpropen zu oligomerisieren, auch nicht in Anwesenheit von  $\text{Fe}^\ominus$ .

### 3) Fluorierung von Dimeren des Hexafluorpropens

Die Addition von elementarem, unverdünntem Fluor gelingt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  an beide isomeren Formen der Hexafluorpropen-Dimeren **2** und **3** quantitativ und führt in 98 proz. Ausbeute zum Perfluor(2-methylpentan) (**6**) gemäß folgender Gleichung:

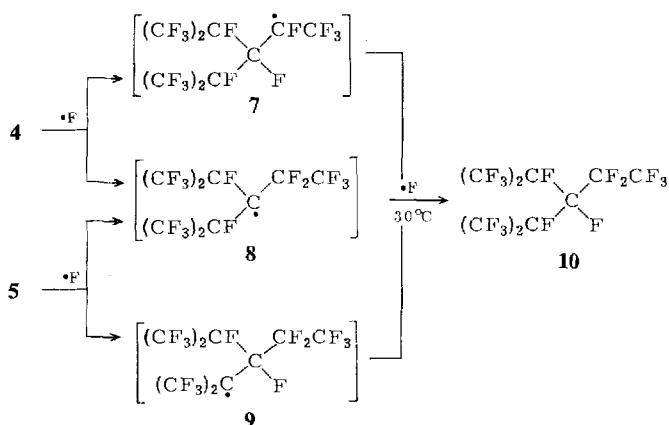


Die glatt ablaufende Addition zum einheitlichen Perfluorisohexan **6** ist neben den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **2** und **3** ein weiterer Hinweis darauf, daß sich die Perfluorhexene nur durch die Lage ihrer Doppelbindungen unterscheiden. Die Bildung von Fragmenten liegt unter 1%, und Dimerisierungsprodukte sind bei den angewandten Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten. Schon bei 0°C kann das vorgelegte Dimerengemisch allerdings unter Flammenerscheinung mit Fluor reagieren, auch

wenn dieses mit Stickstoff verdünnt ist. Dabei entstehen Perfluoralkane wie  $C_2F_6$  und  $C_3F_8$  sowie teerartige Rückstände. Eine C=C-Spaltung wird bei tiefen Temperaturen durch die desaktivierenden  $CF_3$ -Gruppen offensichtlich verhindert.

#### 4) Fluorierung von Trimeren des Hexafluorpropens bei 30°C

Behandelt man das Gemisch der Hexafluorpropen-Trimeren **4** und **5** mit elementarem Fluor bei 30°C in der Weise, daß entweder  $F_2$  über die vorgelegten Olefine strömt (Bedingungen ähnlich denen bei<sup>13)</sup>) oder daß  $F_2$  durch ein normales Gas-einleitungsrohr eingeleitet wird, so betragen die Ausbeuten am gewünschten Perfluoralkan **10** nur 5–25%. In der Dampfphase bilden sich während des Fluorierungs-schrittes durch Fragmentierung des Kohlenstoffgerüstes überwiegend Perfluoroctane, Perfluorheptane sowie deren niedermolekulare Homologe  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  und  $C_4F_{10}$  in wechselnden Ausbeuten. Unser Verfahren zur Herstellung von Perfluor(3-isopropyl-2-methylpentan) (**10**) basiert auf der Elementarfluorierung in flüssiger Phase gemäß



Die radikalische Addition eines Fluoratoms an die Fluorolefine **4** bzw. **5** führt zu den drei möglichen Radikalen **7**, **8** oder **9** und ergibt nach einem zweiten Additions-schritt das Perfluoralkan **10**, das zu über 95% entsteht. An Molekülmodellen ist zu erkennen, wie räumlich beengt die mit Isopropyl- bzw. Äthylgruppen verbundenen C-Atome in **4** und **5** sind. Deshalb ist zu erwarten, daß im ersten radikalischen Angriff die jeweils äußersten, freier zugänglichen C-Atome fluoriert werden. Somit ist der Bildung des Radikals **8** vor der von **7** und **9** ein größeres Gewicht zuzumessen. Aus dem obigen Formelschema geht außerdem eine statistische Begünstigung der Ent-stehung von **8** hervor (vgl. auch folgenden Abschnitt 5).

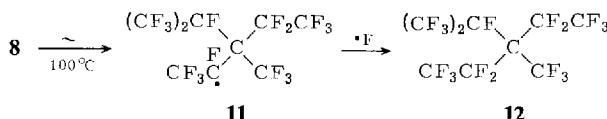
Für den Erfolg der Reaktion ist sehr wesentlich, das elementare Fluor sehr fein verteilt, z. B. durch eine Glasfritte einzuleiten. Um das Ausmaß einer unerwünschten Dampfphasenfluorierung möglichst klein zu halten, wird einerseits der oberhalb der Flüssigkeit bestehende Gasraum möglichst klein bemessen, andererseits wird das Fluor zumindest zu Beginn in dem Maße eingeästet, wie es in der flüssigen Phase umgesetzt wird. Von einer mechanischen Durchmischung der Olefine kann abgesehen werden. Unter den genannten Bedingungen und der Voraussetzung, daß ein gleich-

mäßiges Perlen des Gasstroms gewährleistet bleibt, ist die Fluormenge, die pro Zeiteinheit zugegeben wird, unkritisch. Sie beträgt bei unseren Versuchen je nach vorgelegter Schichthöhe der Trimeren 0,5–5,0 Liter/h Fluor.

Die eingesetzten Hexafluorpropen-Trimeren **4** und **5** können sowohl in reiner Form als auch zweckmäßigerweise als Isomerengenisch fluoriert werden. Die günstigsten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 20 und 60°C. Das nahezu abwasser- und abgasfreie Verfahren kann drucklos und kontinuierlich gefahren werden.

### 5) Fluorierung der Trimeren des Hexafluorpropens bei 100°C

Bei der Elementarfluorierung der Hexafluorpropen-Trimeren bei 100°C, sonst unter den gleichen Bedingungen wie im Abschnitt 4 angegeben, bildet sich normales Additionsprodukt **10** nur zu 2–5%. Neben Fragmenten, jedoch ohne jede Bildung teerartiger Produkte, entsteht zu über 50% als weiteres neues C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>-Isomeres Perfluor(3-äthyl-2,3-dimethylpentan) (**12**), dessen Bildung sich durch folgenden möglichen Reaktionsweg erklären lässt:



Radikal **8** isomerisiert sich unter intramolekularer Wanderung einer Trifluormethyl-Gruppe zum Radikal **11**, aus dem durch eine weitere Anlagerung eines Fluoratoms das strukturell einheitliche Perfluornonan **12** entsteht. Perfluornonan der Struktur **10** (vgl. Abschnitt 4) bleibt bei Behandlung mit Fluor bei 100°C erwartungsgemäß unverändert, so daß bei der Entstehung von **12** ein stufenweiser, wie oben formulierter Reaktionsweg wahrscheinlich ist.

Die beiden neuen und auf einfachem Wege zugänglichen Isomeren von  $C_9F_{20}$ , deren Strukturen durch Infrarot- und kernmagnetische Resonanz-Spektren gesichert sind, stellen auf Grund ihrer thermischen und chemischen Stabilität sowie ihrer elektrischen Eigenschaften wertvolle Produkte mit zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dar. Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften charakteristisch von ihrem einfachsten Isomeren, dem n-Perfluornonan<sup>20)</sup>. Zum Beispiel liegen die gefundenen Siedepunkte und Dichten erwartungsgemäß um so höher, je enger das Kohlenstoff-Gerüst strukturiert ist:

Perfluorononane	$d_4^{20}$	Sdp./760 Torr
n-C <sub>9</sub> F <sub>20</sub> (20)	1.810	125.3 °C
C <sub>9</sub> F <sub>20</sub> (10)	1.919	127 – 127.5 °C
C <sub>9</sub> F <sub>20</sub> (12)	1.963	135 – 136 °C

Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren danken die Autoren den Herren Dr. Ch. Schumann und Dr. F. Cavagna sowie für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen den Herren E. Heil und H.-W. Zahorszky, Farbwerke Hoechst AG.

<sup>20)</sup> R. N. Haszeldine und F. Smith, J. Chem. Soc. 1951, 603.

## Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 457 aufgenommen.

1. *Tris-[2-(2H-hexafluorpropoxy)äthyl]amin (1)*: In einem Rührkolben mit Thermometer Gaseinleitungsrohr und einem Kühlern, der auf etwa 20°C gehalten wird, werden 75 g Triäthanolamin (0.50 mol) in 500 ml Acetonitril mit 100 ml Triäthylamin versetzt. Bei 0°C wird Hexafluorpropen in dem Maße eingeleitet, wie es verbraucht wird, und zwar solange, bis im IR die OH-Bande ausbleibt. Dann wird in 500 ml Eiswasser gegossen, die organ. Phase abgetrennt, zweimal mit 500 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Ausb. 260 g (86%). Zur weiteren Reinigung wird auf neutralem Kieselgel (0.05–0.2 mm, Woelm) mit Essigsäure-äthylester/Petroläther (Sdp. 75–100°C) (1:1) chromatographiert. Ausb. 200 g (66%), Sdp. 118–130°C/0.6–0.9 Torr (Zers.).

$C_{15}H_{15}F_{18}NO$  (599.3) Ber. C 30.0 H 2.5 F 57.0 N 2.3

Gef. C 30.3 H 2.5 F 54.4 N 2.8

Mol.-Masse 586 (osmometr. in Benzol)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 5.27$  (doppeltes Pseudosextett,  $J_{CHF} = 43$  Hz, CHF), 6.54 (dt,  $CH_2CH_2$ ).

2. *Hexafluorpropen-Dimere: Perfluor(4-methyl-trans-2-penten) (2) und Perfluor(2-methyl-2-penten) (3)*: In einem 2-Liter-Dreihalskolben, verschlossen mit Rührer, Thermometer, Intensivkühler ( $-78^\circ C$ ), Gaseinleitungsrohr und Ablaßstutzen, werden 200 g durch Säulenchromatographie gereinigtes **1** (0.33 mol) in 400 ml trockenem Acetonitril gelöst und Hexafluorpropen eingeleitet. Bis zum Beginn der Abscheidung des Oligomerisats müssen ca. 70–100 g des Fluorolefins zugegeben werden. Die Kolbentemp. steigt auf 28–32°C an. Die Dosierung erfolgt so, daß der sich einstellende Rückfluß die Lösung nicht unter  $+26^\circ C$  abkühlt. Das abgetrennte Oligomerisat wird mit Acetonitril geschüttelt, um von gelöstem **1** zu befreien. Letzteres kann nach Entfernung des Lösungsmittels der Reaktionsmischung wieder zugeführt werden. Es können 80 g/h Oligomerisat erhalten werden. Die Aufarbeitung erfolgt destillativ, Sdp. 46–48.5°C. GC-Analyse des Gesamtoligomerisats (5.2 m 10% DC-LSX-3-0295 auf Chromosorb W-AW DMCS 80–100 Mesh, 40°C isotherm, 60 ml He/min):

Hexafluorpropen	0.7%	(Flächen-%)
Dim. Hexafluorpropen	90.6%	
Trim. Hexafluorpropen	8.3%	
Sonstige	0.5%	

Die Auftrennung des Dimerenanteils gelingt auf einer 6 m Porasil® D-Säule mit 5% Oxidopropionitril bei 0°C. Anteil an **2** = 96.0%, an **3** = 3.9%.

$C_6F_{12}$ -Dimergemisch (300.1) Ber. C 24.0 F 76.0

Gef. C 23.7 F 75.3 Mol.-Masse 300 (massenspektrometr.)

$^{19}F$ -NMR (25 Vol.-%  $CFCl_3$ , als int. Standard bei 30°C):  $F_3C - CF - CF - CF(CF_3)_2$   
 $\delta = 69.5$  (a), 75.5 (b), 158 (c), 161 (d), 190 (e) ppm;  $J_{cd} = 135$ ,  $J_{de} = 20.5$  Hz.

3. *Hexafluorpropen-Trimere: Perfluor(3-isopropyl-4-methyl-2-penten) (4) und Perfluor(3-isopropyl-2-methyl-2-penten) (5)*: In einen wie unter 2. ausgestatteten Dreihalskolben werden 149 g Triäthanolamin (1.0 mol) und 200 g trockenes Triäthylamin, gelöst in 800 ml Acetonitril, vorgelegt. Unter intensivem Rühren wird Hexafluorpropen mit einer Geschwindigkeit eingeleitet, bei der es sofort absorbiert wird (ca. 200 g/h). Die Temp. steigt dabei auf 45–50°C an. Nach dem Einleiten von ca. 600 g des Fluorolefins setzt das Abscheiden der Oligomerenphase ein. Man reguliert den Gasstrom so, daß sich ein schwacher Rückfluß von

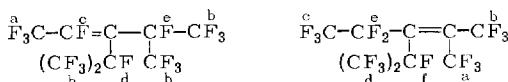
Hexafluorpropen ausbildet. Das sich abscheidende Oligomerisat wird von Zeit zu Zeit abgetrennt. Bei einer Temp. von 48°C können 425 g/h an Oligomerisat gebildet werden, welches wie unter 2. weiterbehandelt wird. Sdp. der Trimerenfraktion: 110–115°C. GC-Analyse des Gesamtoligomerisats (5.2 m 10% DC-LSX-3-0295 auf Chromosorb W-AW DMCS 80–100 Mesh, 40°C isotherm, 60 ml He/min):

Hexafluorpropen	1.4%	(Flächen-%)
Dim. Hexafluorpropen	0.6%	
Trim. Hexafluorpropen	92.6%	
Sonstige	5.6%	

Die Trimerenfraktion setzt sich aus 29.7% **4** und 65.9% **5** zusammen.

**5** lässt sich als einheitliche Fraktion mit Sdp. 114.8°C destillativ abtrennen. Die Rein-darstellung von **4** gelingt gaschromatographisch unter den oben angegebenen Bedingungen.

C <sub>9</sub> F <sub>18</sub> (Sdp. 110–115°C) (450.1)	Ber. C 24.0 F 76.0
	Gef. C 23.8 F 76.1
Mol.-Masse 450 (massenspektrometr.)	

**4****5**

<sup>19</sup>F-NMR von **4** (Meßbedingungen wie bei **2**): δ = 63.5 (a), 73 (b), 79 (c), 169 (d), 172 (e) ppm; J<sub>ad</sub> = 50 Hz.

<sup>19</sup>F-NMR von **5** (Meßbedingungen wie bei **2**): δ = 57 (a), 59 (b), 70.5 (c), 71.5 (d), 88 (e) 160 (f) ppm; J<sub>af</sub> = 50 Hz.

4. *Perfluor(2-methylpentan)* (**6**): Die Apparatur zur Elementarfluorierung von **2** und **3** besteht aus zwei hintereinandergeschalteten, getrockneten und mit Stickstoff gespülten Duran-Glasfallen. In der ersten, 300 ml fassenden Falle A — ausgestattet mit einem Innenthermometer und einem bis zum Boden der Falle reichenden und mit einer Glasfritte (Größe G 1) endenden Gaseinleitungsrohr — werden 150 g (0.5 mol) Hexafluorpropen-Dimere (Isomerenverhältnis von **2**:**3** wie 95.0:4.2%) vorgelegt. Falle A wird von außen sorgfältig mit einem CO<sub>2</sub>/CCl<sub>3</sub>F-Gemisch auf –78°C gebracht. Die sich anschließende Falle B — ebenfalls mit einer Glasfritte versehen — ist mit Hexafluorpropen-Trimeren gefüllt und dient zur Absorption des überschüss. Fluors bei 30°C (Abgasreinigung unter Reaktionsbedingungen wie unter 5). Der Ausgang von Falle B wird von einem N<sub>2</sub>-Strom bespült.

Elementares Fluor wird einer handelsüblichen Stahlflasche entnommen, mit einem zuvor geeichten Differenzdruck-Strömungsmesser gemessen und in die Falle A eingeleitet. Vor dem Strömungsmesser sowie zwischen den Fallen A und B ist je ein Steigrohr-Sicherheitsmanometer zur Beobachtung des sich einstellenden Staudrucks angebracht. Die Meßgeräte sind mit Voltalef®-Öl, 10 S, gefüllt; die Schliffverbindungen werden mit Voltalef®, Graisse 90, gedichtet (Fa. Ugine Kuhlmann).

Im Laufe von 21 h werden bei einer Rate von 0.7 Liter/h insgesamt 0.66 mol Fluor eingesetzt. Eine Stickstoffverdünnung des Fluorstroms wird nicht vorgenommen, da keinen Vorteil bringend. Der Inhalt von Falle A hat um 19 g zugenommen. Die GC-Analyse (5.0 m 10% Hexafluorpropenepoxidpolymere auf Chromosorb W-AW DMCS 80–100 Mesh, 80°C isotherm, 60 ml He/min) ergibt für das Rohprodukt folgende Zusammensetzung:

C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> ( <b>6</b> )	99.0%	(Flächen-%)
C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> ( <b>2</b> ) + ( <b>3</b> )	0.1%	
Sonstige	0.8%	

Bei der Destillation erhält man mit scharfem Sdp. 57.0–57.5°C/750 Torr (Lit.<sup>21</sup>) 57 bis 65°C) 165 g (0.49 mol) **6** (98%, bez. auf umgesetzte Hexafluorpropen-Dimere, mit 99 proz. Reinheit eingesetzt).

$C_6F_{14}$  (338.1) Ber. C 21.32 F 78.68

Gef. C 21.8 F 78.2 Mol.-Masse 319 ( $M = F$ , massenspektroskopisch)

<sup>19</sup>F-NMR (Meßbedingungen wie bei 2):  $F_3C - CF_2 - CF_2 - CF(CF_3)_2 \delta = 72.3$  (a), 81 (b), 115 (c), 125 (d) und 185.5 (e) ppm (Verhältnis 6:3:2:2:1) (Lit.<sup>22</sup>) entsprechend 71.4, 80.3, 114.2, 123.9 und 184.4 ppm).

5. *Perfluor(3-isopropyl-2-methylpentan)* (**10**): Die Fluorierung der Hexafluorpropen-Tri-meren wird in der unter 4. beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt, die um eine mit  $CO_2$  gekühlte Falle C zwischen den Fallen A und B erweitert wird. Falle A wird mit einem Wasserbad temperiert. Bei 30°C werden in Falle A 450 g (1.0 mol) Hexafluorpropen-Trimere (Isomerenverhältnis von **4 : 5** wie 29.7:65.9%) mit einer Schichthöhe von 20 cm oberhalb der Glasfritte vorgelegt.

Im Laufe von 45 h werden bei einer Rate von 0.7 Liter/h insgesamt 1.4 mol Fluor eingeleitet. Die Innentemp. in Falle A steigt dabei zeitweilig auf 34–36°C an. Nach dem Einleiten beträgt die Gewichtszunahme des Falleninhalts A 26 g; in Falle C sind 8 g kondensiert, überwiegend bestehend aus tiefstiedenden Verbindungen der Formel  $C_nF_{2n+n}$  mit  $n < 9$ .

Die GC-Analyse (Meßbedingungen wie bei **6**) zeigt für das Rohprodukt der Falle A folgende Zusammensetzung:

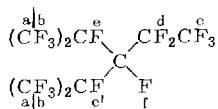
$C_9F_{20}$ ( <b>10</b> )	94.3 %	(Flächen-%)
$C_9F_{18}$ ( <b>4 + 5</b> )	1.8 %	
Sonstige	3.8 %	

Die frakt. Destillation über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne ergibt beim Sdp. 127 bis 127.5°C/760 Torr eine Fraktion von 444 g (0.91 mol) **10** (96%, bez. auf umgesetzte Hexafluorpropen-Trimere, mit 96 proz. Reinheit eingesetzt).

$C_9F_{20}$  (488.1) Ber. C 22.15 F 77.85

Gef. C 22.2 F 77.1 Mol.-Masse 469 ( $M = F$ , massenspektroskopisch)

IR (KBr)<sup>23,24</sup>: 1318 sh, 1283 ss, 1260 ss, 1252 ss, 1229 s, 1212 s, 1188 s, 1155 s und 1128 w (alle  $CF_2$  bzw.  $CF_3$ ); 1100 m und 1087 m (Skelett  $(CF_3)_2CF-C$ ); 977 s, 852 sh, 844 m (alle C—C); 745 s und 729  $cm^{-1}$  s (Skelett  $CF-CF_3$ ). — <sup>19</sup>F-NMR (Meßbedingungen wie bei 2):



$\delta = 67.5$  (a), 70 (b), 78 (c), 108 (d), 167 (e + e') und 170 (f) ppm

(Verhältnis 6:6:3:2:2:1);  $J_{cf} = J_{ce} = J_{ce'} = 21.3$  Hz.

6. *Perfluor(3-äthyl-2,3-dimethylpentan)* (**12**): In der mit einer äußeren Wasserkühlung für das Oberteil und einem Heizölbad für das Unterteil der Falle A ausgestatteten, sonst gleichen Versuchsapparatur wie unter 5. beschrieben werden bei 104°C 270 g (0.6 mol) Hexafluor-

<sup>21</sup> S. J. Lodd und W. A. Scheller, J. Chem. Eng. Data **12**, 485 (1967).

<sup>22</sup> S. K. Alley jr. und R. L. Scott, J. Chem. Eng. Data **8**, 117 (1963).

<sup>23</sup> D. G. Weiblein in Fluorine Chemistry (Herausg. J. H. Simons), 1. Aufl., Bd. II, S. 449, Academic Press, New York 1954.

<sup>24</sup> L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., S. 328, Methuen, London 1958.

propen-Trimere (Isomerenverhältnis wie in 5.) fluoriert. Im Laufe von 21 h werden bei einer Rate von 0.9 Liter/h insgesamt 0.84 mol Fluor eingeleitet. Die Innentemp. in Falle A steigt dabei zeitweilig auf 106–108°C an. Nach dem Einleiten stellt man in Falle A eine Gewichtsabnahme von 17.5 g fest; in Falle C sind 36 g Kondensat vorhanden, überwiegend bestehend aus tiefstiedenden Verbindungen. Die GC-Analyse (Meßbedingungen wie bei 6) ergibt für das Rohprodukt in Falle A folgende Zusammensetzung:

$C_9F_{20}$ ( <b>12</b> )	57.3 %	(Flächen-%)
$C_9F_{20}$ ( <b>10</b> )	2.5 %	
$C_9F_{18}$ ( <b>4 + 5</b> )	8.0 %	
Sonstige	32.2 %	

Bei der frakt. Destillation über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne erhält man beim Sdp. 135–136°C/755 Torr eine Fraktion von 109.5 g (0.22 mol) **12** (42%, bez. auf umgesetzte Hexafluorpropen-Trimere, mit 96 proz. Reinheit eingesetzt).

$C_9F_{20}$  (488.1) Ber. C 22.15 F 77.85

Gef. C 21.7 F 78.2 Mol.-Masse 469 (M – F, massenspektroskopisch)

IR (KBr): 1310 sh, 1279 ss, 1264 ss, 1253 ss, 1239 ss, 1204 s, 1181 s, 1162 s, 1129 w (alle  $CF_2$  bzw.  $CF_3$ ); 1062 m und 1042 m (Skelett  $(CF_3)_2CF-C$ ); 978 w, 899 w, 855 sh, 848 m (alle C–C); 738 s und 721 m (Skelett  $CF-CF_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$  (Meßbedingungen

b e a d c

wie bei 2):  $(CF_3)_2CFC(CF_3)(CF_2CF_3)_2$ ,  $\delta = 57$  (a), 66 (b), 77.5 (c), 97 (d) und 160 (e) ppm (Verhältnis 3:6:6:4:1). Das Signal für die CF-Gruppe zeigt eine schwache Aufspaltung<sup>6</sup>.

[147/73]