

51

Int. Cl. 2:

**C 07 C 49/175**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 49/16

C 07 C 45/205

C 07 D 319/12

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 26 48 123 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 26 48 123**

21

Aktenzeichen: P 26 48 123.2

22

Anmeldetag: 23. 10. 76

43

Offenlegungstag: 27. 4. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

—

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung fluorhaltiger Ketone

71

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

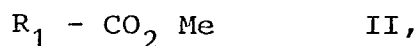
72

Erfinder: Martini, Thomas, Dr., 6232 Neuenhain; Kluge, Friedhelm, Dr., Frankfurt

**DE 26 48 123 A 1**

PATENTANSPRÜCHE

- 1) Verfahren zur Herstellung aliphatischer Perfluorketone dadurch gekennzeichnet, daß man ein Perfluorcarbonsäuresalz der allgemeinen Formel



in der Me in Metall der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Ag und  $R_1$  einen Perfluoralkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, der auch noch ein oder mehrere ätherartig gebundene Sauerstoff-Atome enthalten kann bedeuten, mit Perfluorcarbonsäurefluoriden der allgemeinen Formel



in der  $R_2$  einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, der auch noch ein oder mehrere ätherartig gebundene Sauerstoff-Atome enthalten kann, bedeutet, in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 bis 200°C umsetzt.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze der Formel II in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel durch Einwirkung eines Säurefluorids der Formel  $R_1-COF$  auf Alkalicarbonate der Formel  $Me_2CO_3$  bei Temperaturen von 20 bis 200°C herstellt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch von Perfluorcarbonsäuresalz II und Säurefluorid III durch Reaktion eines Perfluorcarbonsäure-Anhydrids  $(R_1CO)_2O$  mit einem Alkalifluorid in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 - 200°C herstellt.

Aktenzeichen:

HOE 76/F 251

Datum: 22. 10. 1976

Dr.SP/Rp

Verfahren zur Herstellung fluorhaltiger Ketone

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perfluorketonen aus Perfluorcarbonsäurefluoriden.

Aus der US-Patentschrift 3.185.734 ist es bekannt, daß sich hochfluorierte Säurefluoride mit Hexafluorpropen oder Perfluor-isobutylene bei Temperaturen zwischen 50° und 250°C in einem Druckgefäß in Gegenwart von Fluoridionen in fluorierte Ketone überführen lassen. Mit Vorteil arbeitet man dabei mit polaren Lösungsmitteln, z.B. Acetonitril. Diese Reaktion scheint jedoch nicht auf andere niedermolekulare Perfluorolefine übertragbar zu sein. Darüber hinaus sind in vielen Fällen Perfluorolefine nicht zugänglich. Damit hat dieses Verfahren nur eine geringe Anwendungsbreite.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu suchen, das bezüglich der Einsatzprodukte wesentlich variationsfähiger ist, als das Verfahren nach US-PS 3 185 734. Dieses Verfahren sollte ohne

Perfluorolefine auskommen und perfluorierte organische Ketone, insbesondere solche mit hohem Siedepunkt, liefern.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Perfluorketonen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Perfluorcarbonsäuresalz der allgemeinen Formel



in der

$R_1$  einen Perfluoralkylrest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen, der auch noch einen oder mehrere ätherartig gebundene Sauerstoff-Atome enthalten kann, und

Me ein Metall der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Ag bedeuten, mit Perfluorcarbonsäure-fluoriden der allgemeinen Formel



in der  $R_2$  einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 50 Kohlenstoff-Atomen, der auch noch ein oder mehrere ätherartig gebundene Sauerstoff-Atome enthalten kann, bedeutet, in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 bis 200°C umgesetzt.

Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise bei 50° bis 180°C, insbesondere 100 - 150°C. Der angewandte Druck ist nicht kritisch, jedoch soll das Lösungsmittel bei der gewählten Reaktionstemperatur in flüssiger Phase vorliegen.

Die Menge an Lösungsmittel ist nicht kritisch. Sie bewegt sich im allgemeinen zwischen 10 und 200 % des Volumens des eingesetzten Säurefluorids.

Die erhaltenen aliphatischen Perfluorketone haben die allgemeine Formel

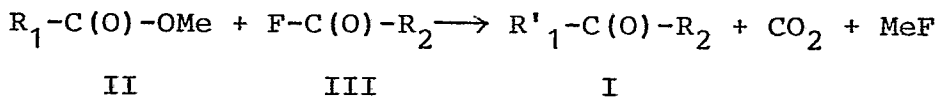


in der  $R'_1$  einen Perfluoralkylrest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen, der noch einen oder mehrere ätherartig gebundene Sauerstoff-Atome enthalten kann, bedeutet und

$R_2$  die oben angegebene Bedeutung hat.

In vielen Fällen ist  $R'_1$  mit  $R_1$  identisch. Dies gilt z.B. bei Einsatz von Salzen mit  $R_1 = C_2F_5^-$ ,  $(CF_3)_2CF^-$  und  $C_3F_7OCF(CF_3)^-$ . In anderen Fällen ist  $R'_1$  mit  $R_1$  isomer. Dies gilt z.B. bei Einsatz von Salzen mit  $R_1 = CF_3(CF_2)_2^-$  und  $CF_3(CF_2)_3^-$ . Im allgemeinen entsteht dabei aus einem primären Rest  $R_1$  ein sekundärer Rest  $R'_1$ .

Die erfindungsgemäße Reaktion erfolgt formal nach folgender Gleichung:



Die Reste  $R_1$  und  $R_2$  können geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch sein. Soweit diese Reste ätherartig gebundene Sauerstoff-Atome enthalten, werden solche mit 3 bis 25, insbesondere 5 bis 20 Kohlenstoff-Atomen bevorzugt. Dies gilt insbesondere für  $R_1$ .

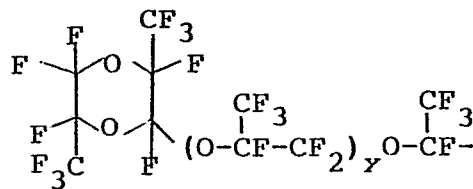
Bevorzugt unter den sauerstofffreien Perfluoralkylresten sind solche, die mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 8 C-Atome enthalten. Dies gilt insbesondere für  $R_1$ .

Die Anzahl der gegebenenfalls in den Resten  $R_1$  und  $R_2$  enthaltenen ätherartigen Sauerstoffatome kann etwa bis zur Hälfte (wenn man von Polymeren des Perfluoräthylenepoxids ausgeht) oder etwa bis zu 1/3 (wenn man von Polymeren des Perfluorpropenepoxids ausgeht) der Anzahl der Kohlenstoffatome des betreffenden Restes betragen.

Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel III sind solche die das Strukturelement  $F-C-C-CO-F$ , insbesondere in Gestalt von  $-CF_2CF_2COF$  oder  $-CF(CF_3)COF$ , enthalten, wobei die freien

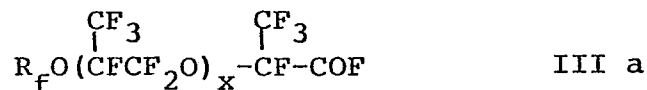
Valenzen durch Fluor, Perfluoralkyl- bzw. Perfluoralkoxy-Reste abgesättigt sind. Die zuletzt erwähnten Reste können auch noch ein oder mehrere ätherartig gebundene Sauerstoff-Atome enthalten.

Als Beispiele für  $R_1$  und  $R_2$  seien insbesondere genannt: Perfluorpropyl, Perfluorbutyl, Perfluorpentyl, Perfluorheptyl, Perfluornonyl, Perfluor-1-methyl-2-oxa-propyl, Perfluor-1-methyl-2-oxa-butyl, Perfluor-1-methyl-2-oxa-pentyl, Perfluor-1,3-dimethyl-2-oxa-butyl, Perfluor-1,3-dimethyl-2-oxa-butyl, Perfluor-1,4-dimethyl-2,5-dioxaoctyl, Perfluor-1-methyl-2-oxa-hexyl, -heptyl, -octyl, Perfluor-1,4,7-trimethyl-2,5,8-trioxaundecyl, sowie die Reste der Formel



in der  $Y$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet.

Die Verbindungen der Formel II und III sind teils bekannt, teils nach bekannten Verfahren, erhältlich. Beispielsweise lassen sich Säurefluoride III mit ätherartig gebundenen Sauerstoff-Atomen herstellen durch Umsetzung von Hexafluorpropenepoxid mit aliphatischen, perfluorierten Carbonsäurefluoriden (US-P. 3.250.808, 3.321.532). Die so erhaltenen Produkte haben die allgemeine Formel



Für das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich insbesondere solche Säurefluoride der Formel III a einsetzen, in der der perfluorierte Alkylrest  $R_f$  1 bis 10, vorzugsweise 3 Kohlenstoffatome enthält und  $X$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

Aus den Säurefluoriden III und III a lassen sich in einfacher und bekannter Weise durch Umsetzung mit wäßrigem Alkalihydroxid oder wäßrigem Alkalicarbonat die Alkalisalze der entsprechenden Perfluorcarbonsäuren herstellen. Dabei gebildetes Alkalifluorid stört bei der späteren Umsetzung nicht.

Als Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind aprotisch-polare Lösungsmittel z.B. Amide, wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid geeignet. Auch Tetramethylharnstoff und Hexamethylphosphorsäuretriamid können verwendet werden. Bevorzugt sind Alkylglykoläther, z.B. Dialkyläther des Glykols, des Di-, Tri- oder Tetraäthylenglykols, wobei die Alkylgruppen 1 bis 2 C-Atome tragen.

Besonders geeignet sind Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) und Tetraäthylenglykoldimethyläther (Tetraglyme).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man etwa äquimolare Mengen der beiden Reaktionskomponenten II und III zusammen mit dem Lösungsmittel in ein Reaktionsgefäß, gibt und dann bei Reaktionstemperatur bis zur Beendigung der Reaktion rührt.

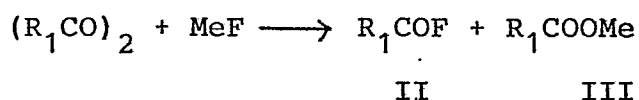
Das Ende der Reaktion kann daran erkannt werden, daß kein  $\text{CO}_2$  mehr gebildet wird. Bei Verwendung eines Überschusses des Salzes II läßt sich ferner am Ende der Reaktion kein Säurefluorid mehr IR-spektroskopisch nachweisen (Verschwinden der CO-Bande bei  $5,3 \mu$ ). Vorteilhafterweise arbeitet man jedoch mit einem Säurefluoridüberschuß, um die Umsetzung quantitativ zu gestalten.

Der Überschuß beträgt vorzugsweise 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 20 %. Das überschüssige Säurefluorid läßt sich nach der Reaktion durch Destillation leicht vom Keton abtrennen und zurückgewinnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch mit Säurefluoriden zweibasischer Perfluorcarbonsäuren durchführen. Solche Säure-

fluoride sind u.a. gemäß der DT-OS 2 451 493 zugänglich. Da beide Säurefluoridgruppen reagieren, entstehen so perfluorierte Diketone.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Gemisch von Salzen II und Säurefluoriden III kann man auch herstellen wenn man perfluorierte Säureanhydride mit Alkalifluorid (NaF, KF, RbF, CsF) vereinigt. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Säureanhydrid einerseits und Salz und Säurefluorid andererseits ein. Daß in der Tat dieses Gleichgewicht deutlich zu Gunsten von Salz/Säurefluorid verschoben ist, erkennt man bei der Vereinigung von Kaliumfluorid mit Perfluoressigsäure-Anhydrid, wobei momentan Kalium-trifluoracetat und Trifluoräcetylfluorid nach der allgemeinen Gleichung



entstehen. Im nächsten Schritt wird erfindungsgemäß aus II und III das Perfluorketon I gebildet.

Wie die Synthese des Ketons aus II und III erfolgt auch die Umsetzung von Alkalifluorid und Anhydrid bei 20 bis 200°C, insbesondere 50 - 180°C, vorzugsweise 100 - 150 °C. Die Menge Lösungsmittel ist auch hier nicht kritisch. Sie beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10, insbesondere 0,2 bis 2, Volumenteil pro Volumenteil Säureanhydrid. Das Ende der Reaktion (Bildung des Ketons I) läßt sich an der Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung oder IR-spektroskopisch erkennen.

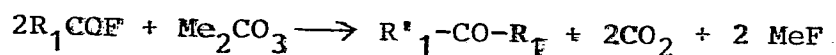
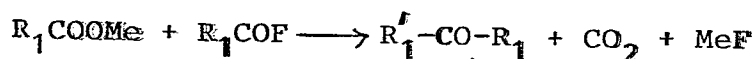
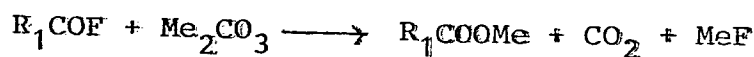
Das Molverhältnis Alkalifluorid/Säureanhydrid ist nicht kritisch. Erhöhte Mengen an Alkalifluorid erhöhen nur die Reaktionsgeschwindigkeit. Da bei der Bildung des Ketons gleichzeitig wieder Alkalifluorid zurückgebildet wird, genügen im Prinzip katalytische Mengen Fluorid. Geeignet sind beispielsweise 0.01 bis 10, vorzugsweise 0.1 bis 5, insbesondere 0.2 bis 2 Mol Alkalifluorid pro Mol Säureanhydrid.



Eine mögliche Deutung des Reaktionsverlaufes ist, daß aus dem Alkalisalz der eingesetzten Säuren und dem Säurefluorid zunächst das Anhydrid gebildet wird, welches dann in Gegenwart von gebildetem KF decarboxyliert.

Eine andere mögliche Deutung des Reaktionsverlaufs des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die vorgeschaltete Decarboxylierung des Perfluorcarbonsäure-Salzes II zur Vinylverbindung, die anschließend an das Säurefluorid III addiert wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Salze der Formel II lassen sich auch in situ aus Säurefluoriden durch Einwirken gewisser basischer Verbindungen bereiten. Insbesondere entstehen mit Alkali-Carbonaten bei Temperaturen von 20 - 200°C in aprotisch-polaren Lösungsmitteln die entsprechenden Alkalisalze. Diese reagieren aber in den meisten Fällen erfindungsgemäß rasch mit Säurefluorid weiter zu den Ketonen I. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens dürfte mithin gemäß folgenden Reaktionsgleichungen verlaufen.



Die perfluorierten Ketone I sind, insbesondere bei höherem Molekulargewicht gegenüber SF<sub>4</sub> und UF<sub>6</sub> weitgehend stabil. Sie sind nicht nur inert gegen Säuren und Oxydationsmittel sondern auch thermisch beständig.

Gemäß deutscher Patentanmeldung P 25 31 511.1 lassen sich perfluorierte Ketone mit Äthergruppen durch Photolyse mit Licht der Wellenlängen 180 - 600 nm in flüssiger Phase decarboxylieren d.h. in perfluorierte Äther überführen.

Dieses Verfahren ist jedoch auch auf äthergruppen-freie Perfluorketone anwendbar und liefert dann perfluorierte Kohlenwasserstoffe. Diese aus den Ketonen I hergestellten Perfluorderivate

weisen in beiden Fällen hohe Beständigkeit gegen Chemikalien, insbesondere Basen auf.

In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionskomponenten II und III lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Inertflüssigkeiten I mit Siedepunkten zwischen etwa 100° und 500°C herstellen, die beispielsweise im niedermolekularen Bereich als Wärmeübertragungsmittel, im hochmolekularen Bereich als Schmiermittel verwendbar sind.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß es gestattet, aus einheitlichen Ausgangsverbindungen selbst hohen Molekulargewichts ein einheitliches Endprodukt zu gewinnen. Demgegenüber fällt bei der bekannten Polymerisation von Hexafluorpropenepoxid oder Tetrafluoräthylenepoxid immer ein Spektrum von Produkten verschiedenen Polymerisationsgrades an. Diese Einheitlichkeit wird in den meisten Fällen erwünscht sein.

Dies gilt beispielsweise bei Einsatz als Wärmeübertragungsmittel für Lötverfahren. Dieses Verfahren, als "Condensation Soldering" bezeichnet, wurde 1974 der Öffentlichkeit vorgestellt (R.C. Pfahl, J.C. Mollendorf, T.Y. Chu, NEPCON WEST, 1974). Nach diesem Verfahren wird eine Flüssigkeit mit hohem Siedepunkt zum Sieden erhitzt. Beim Eintauchen eines Gegenstandes in den spezifisch schweren, gesättigten Dampf kondensiert dieser, wobei der Gegenstand sehr rasch bis zum Siedepunkt der Flüssigkeit aufgeheizt wird. Der Siedepunkt der Flüssigkeit wird dabei so gewählt, daß die gewünschten Metallteile, z.B. aufeinandergelegte gedruckte Schaltungen, schmelzen. Andererseits dürfen andere empfindliche Stellen nicht thermisch geschädigt werden. Die Flüssigkeit soll unbrennbar, chemisch und thermisch inert, sowie ungiftig sein. Für Lötstellen mit einer Legierung vom Schmelzpunkt 183°C (60 % Zinn, 40 % Blei) sind z.B. fluorierte Polyoxypropylene (Molgewicht 950, Siedepunkt 224°C) vorgeschlagen worden. Wie oben erwähnt eignen sich auch Ketone der Formel I für dieses Verfahren. Durch Variation der Reste  $R_1$  und  $R_2$  kann der Siedepunkt der Flüssigkeit auf den Schmelzpunkt des betreffenden Metalls abgestimmt werden.

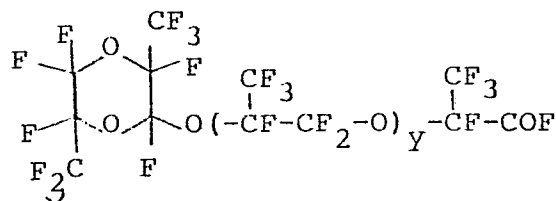
Geht man von Salzen und Säurefluoriden etwa gleichen Molekulargewichts aus, so wird man ein Keton mit etwa dem doppelten Molekulargewicht erhalten. Dies gilt auch, wenn man hochmolekulare Ausgangsverbindungen benutzt, beispielsweise ein polymeres Hexafluorpropenepoxid. Solche Polymere besitzen noch eine Säurefluorid-Endgruppe, die sich, in an sich bekannter Weise, in das Salz der entsprechenden Carbonsäure überführen läßt. Das Salz II kann dann mit weiteren Anteilen des ursprünglich eingesetzten Säurefluorids nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt werden.

Durch Umsetzung solcher hochmolekularer, aus perfluoriertem Epoxid leicht zugänglicher Säurefluoride mit den analogen Salzen lassen sich so perfluorierte Äther mit Molekulargewichten bis ca. 4500, mit besonders guten Ausbeuten bis zu Molekulargewichten von ca. 2000, herstellen.

Als Einsatzprodukte definierten Molekulargewichts lassen sich insbesondere die folgenden oligomeren Säurefluoride der Formel III (bzw. die aus diesen erhältlichen Salze II) einsetzen:



sowie



mit  $y = 0 - 5$ , vorzugsweise  $1 - 3$ .

Die letztgenannten Derivate des Dioxans mit  $y = 0$  oder  $1$  lassen sich leicht aus Hexafluorpropenepoxid gemäß Verfahren der DT-OS 2461445 erhalten. Durch weitere Anlagerung von Epoxid in Gegenwart von Cäsiumfluorid in aprotisch-polaren Lösungsmitteln sind

aus diesen Säurefluoriden auch die homologen Verbindungen ( $y = 3$  bis 5) zugänglich (Deutsche Patentanmeldung P 25 17 357.3).

Wie oben erwähnt lassen sich die Salze II in situ durch Einwirkung von Alkalicarbonaten herstellen. Auch die so modifizierte Ketonsynthese verläuft besonders gut bei 50 bis 180°C insbesondere 70 - 180°C, vorzugsweise 100 - 150°C. Einsetzbar sind die Carbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Carbonate eingesetzt werden.

Diese Variante wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man zu einer Suspension des Alkalicarbonats in einem aprotisch polaren Lösungsmittel bei einer Temperatur von 20° bis 200°C, entsprechend der Reaktionsgleichung die doppelt molare Menge an Säurefluorid hinzugibt. Die Menge an Alkalicarbonat ist jedoch nicht kritisch und kann z.B. 0.1 bis 10 Mol pro Mol Säurefluorid betragen. Beispielsweise kann ein Überschuß an Alkalicarbonat, beispielsweise 100 bis 200 Mol %, verwendet werden.

Eine besondere Variation des Verfahrens ist es jedoch, mit einem Säurefluoridüberschuß zu arbeiten. Es hat sich nämlich gezeigt, daß beim Einsatz von Polymeren des Hexafluorpropenepoxids, insbesondere bei einem Oligomerisierungsgrad von mehr als 5, als Nebenprodukte Perfluorvinyläther auftreten können. Diese Perfluorvinyläther reagieren dann in Gegenwart von gebildetem Alkalifluorid mit dem im Überschuß eingesetzten Säurefluorid zu den gewünschten Ketonen. Diese Reaktion kann durch Zugabe von CsF beschleunigt werden.

Das Auftreten von Vinyläthern deutet darauf hin, daß diese Verbindungsklasse ein Zwischenprodukt bildet, das rasch mit Säurefluoriden III zu den Ketonen I reagiert.

Auch beim Arbeiten mit Alkalicarbonat läßt sich das Ende der Reaktion leicht dadurch erkennen, daß kein CO<sub>2</sub> mehr entweicht. Falls das Säurefluorid nicht im Überschuß eingesetzt wurde (Mol-

verhältnis Säurefluorid : Alkalicarbonat maximal 2.0), so ist bei beendeter Reaktion auch die charakteristische Säurefluoridabsorption im IR bei 5,3  $\mu$  vollkommen zugunsten der Ketobande bei 5,6  $\mu$  verschwunden.

Beim Arbeiten mit einem Überschuß an Säurefluorid, vorzugsweise 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 20 %, läßt sich unumgesetztes Säurefluorid seines niedrigeren Siedepunktes wegen leicht von gebildetem Keton durch Destillation abtrennen und zurückgewinnen.

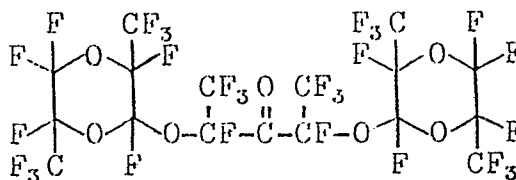
Die Menge des Lösungsmittel ist auch bei dieser Variante nicht kritisch. Sie beträgt im allgemeinen zwischen 0.1 bis 10, insbesondere 0.2 bis 2 Volumteilen pro Volumteil Säurefluorid.

Beispiel 1:

Perfluor-2,4-bis-(3',6'-dimethyl-1',4'dioxan-2'-oxy)-pentanon-3

In einem Dreihalsrührkolben, versehen mit Rückflußkühler, Rührer und Thermometer werden 165 g (0,32 Mol) K-Perfluor-3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy-propionat, 60 ml Tetraglyme sowie 165 g Perfluor-(3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy)-propionsäurefluorid (0,34 Mol) bei 130°C 8 Stunden gerührt. Die schwere Phase des Reaktionsgemisches wird abgetrennt, mit 100 ml Acetonitril gewaschen und destilliert.

Man erhält 234 g (81,8 % d.Th. bezogen aus eingesetztes K-Salz) der Verbindung



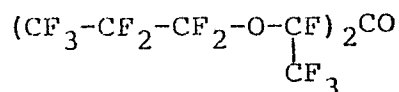
Kp.: 219° - 221°C

deren Struktur durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektrum gesichert wurde.

Beispiel 2:

Perfluor-5,7-dimethyl-4,8-dioxa- undekanon -6

In einem 500 ml-Autoklaven wird ein Gemisch aus 140 g (0,37 Mol) K-Perfluorpropoxypropionat, 92 g (0,277 Mol) Perfluorpropoxypropionsäurefluorid und 60 ml Tetraglyme 24 Stunden bei 130°C geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird der Autoklav entspannt, die abgetrennte schwerere Phase mit 100 ml Acetonitril gewaschen und destilliert. Man erhält 98,5 g (entsprechend 59,5 % d.Th. bezogen auf eingesetztes Säurefluorid) der Verbindung

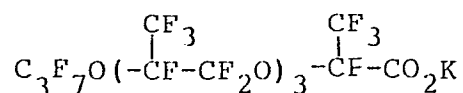


mit einem Sdp. = 140° - 148°C.

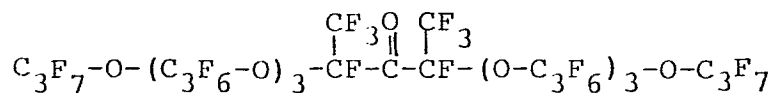
Beispiel 3:

Perfluor-5,8,11,16,19,22,25-octamethyl-4,7,10,13,17,20,23,26-octaoxa-nonacosanon-15

70 g (0,081 Mol) eines Salzes der Formel



(dargestellt aus pentamerem Hexafluorpropen-epoxid durch Verseifen und Neutralisation mit Kaliumhydroxid), 30 ml Tetraglyme sowie 51 g des Säurefluorids der gleichen Perfluorcarbonsäure werden in einem Glaskolben 8 Stunden bei 130°C gerührt. Das Produkt wird mit 100 ml Acetonitril geschüttelt und die untere Phase abgetrennt. Letztere wird mit 50 ml Trifluortrichloräthan verdünnt und die sich danach abscheidende leichtere Phase abgetrennt. Aus der unteren Phase erhält man nach Abdestillieren des Trifluortrichloräthans 87 g des Ketons der Formel



das IR-spektroskopisch rein ist.

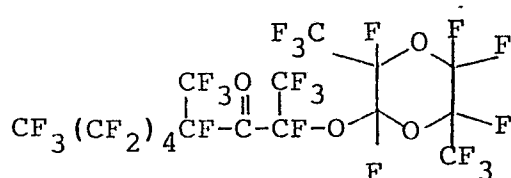
Weitere 7 g dieses Ketons scheiden sich aus der abgetrennten Tetraglymephase ab, wenn letztere mit 100 ml Wasser verdünnt wird. Die Gesamtausbeute an Keton beträgt demnach 96,6 % d.Th.. Der  $Kp_{10}$  liegt bei 175° - 180°C.

Beispiel 4:

Perfluor- $\overline{4}$ -methyl-2-(3',6'dimethyl-1',4'dioxan-2'-yl-oxy)-nonanon- $\overline{3}$

82,8 g Perfluorooctansäure (0,197 Mol) werden mit einer 20 %igen wäßrigen KOH-Lösung bis auf pH 6 neutralisiert und das gebildete Salzgemisch aus Octanoat und KF 24 Stunden bei 100°C/1 Torr getrocknet. Anschließend wird mit 70 ml Tetraglyme versetzt. Nach der Zugabe von 100 g Perfluor-(3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy)-propionsäurefluorid wird 15 Stunden gerührt und das Produkt-

gemisch wie unter Beispiel (1) aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 102 g (62,2 % d.Th. bezogen auf eingesetzte Perfluorooctansäure) der Verbindung der Formel



vom Sdp. 210° - 222°C, deren Struktur durch Analyse und spektroskopische Daten bestätigt wird.

Beispiel 5:

116 g eines durch Polymerisation von Hexafluorpropen-epoxid erhaltenen Carbonsäurefluorids vom  $Kp_{0,4} = 62^\circ - 104^\circ\text{C}$  sowie 96 g des daraus hergestellten K-Salzes werden mit 100 ml Tetraglyme versetzt und bei 130°C gerührt. Nach 15 Stunden erhält man durch Destillation der abgetrennten fluororganischen Phase neben unumgesetztem Säurefluorid 81 g eines Ketongemisches vom Siedebereich 80° - 140°C/0,2 Torr, welches frei von Säurefluorid ist und im IR-Spektrum die C=O-Absorption der Carbonyläthergruppe bei 5,62  $\mu$  aufweist.

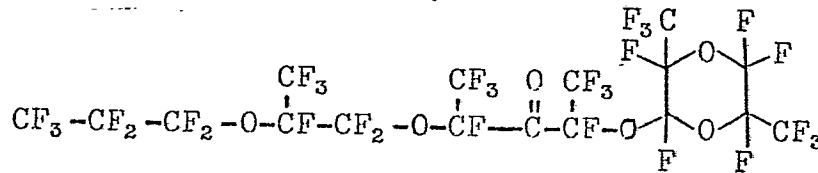
Beispiel 6:

Zu 53,4 Perfluor-K-n-propoxy-propoxypropionat (0,10 Mol)

$\left[ \text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}} - \text{CF}_2 - \text{O} - \overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]^- \ominus \text{K}^+ \oplus$ , gelöst bzw. suspendiert in 50 ml Tetraglyme, werden unter Rühren bei 50°C 47,6 g Perfluor-(3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy-propionsäurefluorid) gegeben. Nach 60 Stunden sind entsprechend dem IR-Spektrum etwa 80 % des Säurefluorids umgesetzt. Nach 84 Stunden ist das Signal der Säurefluoridgruppe bei 5,3  $\mu$  zugunsten des Signals der Keto-Gruppe bei 5,6  $\mu$  verschwunden. Die abgetrennte untere Phase des Reaktionsgemisches wird mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und destilliert.



Man erhält 71 g (78,2 % d.Th.) eines Perfluor- $\overline{2}$ -(3',6'-dimethyl-1',4'dioxan-2'-yl-oxy)-4,7-dimethyl-5,8-dixa-undecanon- $\overline{3}$  vom Sdp. 210 - 217°C.



IR, MS und Analyse bestätigen die Struktur.

Beispiel 7:

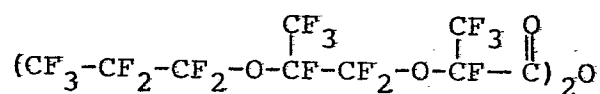
Darstellung von Perfluor-2,4-bis-(3',6'dimethyl-1',4'dioxa-2-oxy)pentanon-3 unter Verwendung des Na-Salzes

Das aus 100 g (0,21 Mol) Perfluor-3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy-propionsäurefluorid durch Verseifen mit H<sub>2</sub>O und Neutralisation mit wäßriger NaOH hergestellte Na-Salz wird nach der Trocknung bei 100°C/1 Torr in 60 ml Tetraglyme suspendiert. Bei 100°C werden unter Rühren 160 g (0,36 Mol) des oben genannten Säurefluorides zugetropft. Nach 5-stündigem Rühren bei 130°C wird das Produktgemisch nach dem Abkühlen mit 500 ml Acetonitril versetzt und die sich abscheidende schwerere Phase zusammen mit gebildetem NaF abgetrennt. Vom NaF wird abgesaugt und die fluororganische Phase destilliert.

Man erhält 54 g Perfluor-3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy-propionsäurefluorid, 129 g Keton (Sdp. 215° - 221°C), entsprechend einer Ausbeute von 69,4 % d.Th.

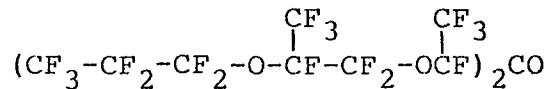
Beispiel 8:

56 g des Anhydrids der Perfluor- $\alpha$ - $\overline{2}$ -n-propoxy-propoxy $\overline{7}$ -propionsäure,



hergestellt durch Dehydratisierung der Säure mittels P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden

mit 50 ml Tetraglyme versetzt und in Gegenwart von 20 g KF bei 125°C 7 Stunden gerührt. Danach wird die sich abscheidende schwerere Phase abgetrennt und anhaftendes KF abfiltriert. Durch Destillation erhält man 34 g Perfluor-Bis-(5-methyl-3.6-dioxanonyl-2-)keton vom Sdp. 216° - 220°C (63,5 % d. Th.) und der Formel



Beispiel 9:

In einem Glaskolben werden 13 g des Silbersalzes der Perfluor-octansäure (0.025 Mol) und 10 ml Tetraäthylenglykol-dimethyläther bei 100°C mit 20 g Perfluor-3.6-dimethyl-2.4-dioxanyl-2-oxy-propionsäurefluorid (0.042 Mol) versetzt und bei 110°C 20 Stunden gerührt.

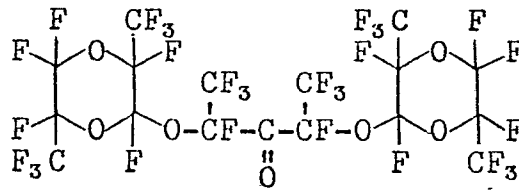
Die Destillation ergibt 3,5 g (17 %) an Perfluor-4-methyl-2-(3'.6'-dimethyl-1'.4'-dioxan-2'-yl-oxy-) nonanon-3.

Beispiel 10:

Perfluor-2,4-bis-(3',6'dimethyl-1',4'dioxanyl-2'oxy)-pentanon-3

In einem Rührgefäß, versehen mit Tropftrichter, Thermometer und Kühler, werden bei 100°C 300 g (0,63 Mol) Perfluor-2-(3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy)-propionsäurefluorid zu einer vorgegebenen Suspension von 60 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,435 Mol) in 200 ml Tetraglyme zugetropft und 5 Stunden bei 130°C nachgerührt. Danach ist kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Nach dem Abkühlen wird von der sich abscheidenden schwereren Phase abgetrennt (230 g) und die Lösungsmittelphase mit 200 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Dabei scheiden sich nochmals 8 g Reaktionsprodukt ab, welche zusammen mit der Hauptmenge destilliert werden.

Man erhält eine Ausbeute von 226 g (81 % d.Th.) der Verbindung



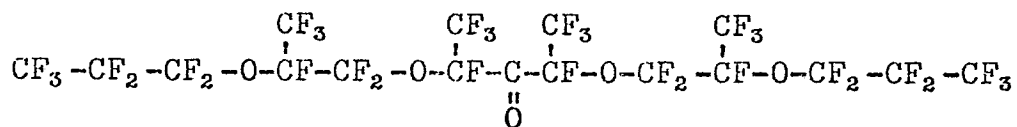
Sdp.: 216° - 221°C

Beispiel 11:

Perfluor-di-(5-methyl-3,6-dioxa-nonyl-2)-keton

Wie in Beispiel 10 beschrieben werden zu 10 g  $K_2CO_3$  in 50 ml Tetraglyme 50 g (0,10 Mol) Perfluor- $\omega$ -(2-n-propoxy-propoxy)-propionsäurefluorid bei 130°C tropfenweise hinzugegeben und 5 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird die schwerere Phase abgetrennt, die obere Phase wie unter Beispiel 10 mit Wasser verdünnt und die sich abscheidende fluororganische Phase zusammen mit der Hauptmenge destilliert (36,5 g).

Man erhält eine Ausbeute von 31 g (66,7 % d.Th.) der Verbindung



Sdp.: 60° - 61°C/0,3 Torr.

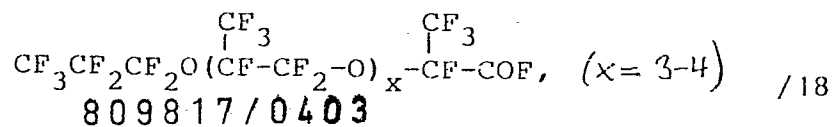
Beispiel 12:

Analog Beispiel 11 werden 10 g  $Na_2CO_3$  in 30 ml Tetraglyme suspendiert. Man versetzt bei 100°C mit 50 g Perfluor- $\omega$ -(3,6-dimethyl-1,4-dioxanyl-2-oxy)-propionsäurefluorid und rührt bei 130°C 16 Stunden nach.

Die Aufarbeitung ergibt 39,5 g (84,8 % d.Th.) des unter Beispiel 10 erhaltenen Ketons.

Beispiel 13:

332 g eines Hexafluorpropenepoxid-Oligomeren vom Sdp. 220° - 260°C und der Formel



werden langsam zu einer Suspension aus 60 g  $K_2CO_3$  in 200 ml Tetraglyme bei  $130^\circ C$  getropft und anschließend noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Produktgemisch wird mit 200 ml Acetonitril versetzt und die sich abscheidende untere Phase abgetrennt. Man filtriert vom mitgeführten K-Salz ab und destilliert das Reaktionsprodukt. Man erhält drei Fraktionen:

1. 73 g vom Sdp.  $45^\circ C/0,3$  bis  $80^\circ C/0,4$  Torr
2. 97 g vom Sdp.  $80^\circ C/0,4$  bis  $140^\circ C/0,4$  Torr
3. 66 g vom Sdp.  $140^\circ C/0,4$  bis  $165^\circ C/0,4$  Torr

Fraktion (1) besteht aus Oligomeren mit Vinyläther-Endgruppe (3). Fraktion (3) besteht, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, aus dem gewünschten Keton. Fraktion (2) enthält als Zwischenlauf die Verbindungen aus (1) und (3) im Verhältnis 1:1.

#### Beispiel 14:

In einer Apparatur wie in Beispiel 10 gibt man zu 10 g  $K_2CO_3$  (0,072 Mol) und 3 g CsF in 60 ml Tetraglyme bei  $100^\circ C$  tropfenweise 150 g (0,167 Mol) eines Hexafluorpropenenepoxid-Oligomeren von einem mittleren Molekulargewicht von ca. 900 (Sdp.  $170^\circ - 300^\circ C$ ). Es wird noch 2 Stunden bei der gleichen Temperatur nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 20 ml Acetonitril versetzt, geschüttelt, und dann die sich abscheidende untere Phase, welche noch KF und Tetraglyme enthält, destilliert. Nach Abdestillieren von 10 g unumgesetztem Oligomeren erhält man 110 g reines Keton vom Sdp.  $70^\circ - 140^\circ C/0,5$  Torr, was einer Ausbeute von ca. 82 % bezogen auf umgesetztes Oligomeres entspricht.

#### Beispiel 15:

Es wird der gleiche Ansatz wie in Beispiel 11 durchgeführt, jedoch beträgt die Reaktionstemperatur nur  $50^\circ C$ . Nach 20 Stunden Reaktionszeit ist gemäß IR-spektroskopischer Analyse das Absorptionssignal der Säurefluoridbande bei  $5,3 \mu$  zugunsten der Keto-Bande bei  $5,6 \mu$  vollkommen verschwunden.

Beispiel 16:

Perfluor-6-methyl-tetradecanon-7

In einer Rührapparatur wie in Beispiel 10 gibt man bei 100° - 110°C zu einer Aufschlämmung von 50 ml Tetraglyme und 20 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zuerst 0,2 g CsF und dann tropfenweise 100 g Perfluoroctansäurefluorid. Man rührt 60 Stunden bei 100 - 110°C nach. Das erhaltene Produktgemisch wird destilliert, und man erhält neben 20 g nichtumgesetztem Säurefluorid 32 g Perfluor-6-methyl-tetradecanon-7 vom Sdp. 210° - 212°C. IR- und Massenspektrum sowie die Elementaranalyse bestätigen die folgende Struktur:

