(日本化学会誌, 1975, (8), p.1439~1440)

trans-ペルフルオロ-4-メチル-2-ペンテンおよび ペルフルオロ-2-メチル-2-ペンテンの合成

(1975 年 3 月 13 日 受理)

石川 延男・永 島 彰*

ヘキサフルオロプロピレン (以下 HFP と略記する) は、塩基またはフッ化物イオンの存在下に容易にオリゴメル化して二量体および三量体の混合物を与える¹⁾⁴⁾。このさい生成する二量体には *cis*- および *trans*-ペルフルオロ-4-メチル-2-ペンテン (以下 *cis*- および *trans*-[D-1] と略す)、および ペルフルオロ-2-メチル-2-ペンテン (以下 [D-2] と略す) の 3 種が存在し、これらの生成比はオリゴメル化のさいの反応条件によって異なる。

さきに著者らは、HFP をフッ化カリウムまたは酸性フッ化カリウムの存在下、*N,N*-ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略記する) のような非プロトン性極性溶媒中で常温常圧下にオリゴメル化させる方法について報告⁴⁾、そのさい生成する二量体はガスクロマトグラフィー分析からほとんど [D-1] であることを述べた。しかし [D-1] と [D-2] の分離は種々の分配系を用いてもガスクロマトグラフィーでは困難で、それぞれの生成比を厳密に知ることはむずかしいことがわかった。そこで二量体混合物の ¹⁹F NMR スペクトルのシグナル強度をはかり、より正確に両者の混合比を知ることができ、さらに [D-1] 中におけるシス体とトランス体の比も明らかにすることができた。これら異性体の ¹⁹F NMR シフト値およびおもなカップリング定数は図 1 に示したとおりである⁵⁾ (トリフルオロ酢酸を外部標準としてニートで

測定。シフト値は高磁場側を+とする δ ppm で示した)。

DMF 中で KHF₂ を触媒とし、HFP を室温でオリゴメル化させて得られた二量体は、¹⁹F NMR スペクトルから *trans*-[D-1]: [D-2]=5:2 の混合物で、[D-1] 以外に [D-2] がかなり混在することがわかった。しかし溶媒をジメチルスルホキシド (以下 DMSO と略記する) にかえ、同様な条件下で反応させると、DMF 中よりもオリゴメル化の速度はおそいが、95~98% の [D-1] (*cis*:*trans*=1:99) を含む二量体を得ることができた。おそらく DMF が塩基性溶媒であるため、KHF₂ を用いた場合 DMF 中の方が DMSO 中よりもフッ化物イオンの濃度が高く、反応もすみやかで、かつ [D-1] から [D-2] への転位も進んだものと考えられる。

いずれの場合でも [D-1] のうちでトランス体が大部分を占めるのは、二量化のさいの中間に生じるカルボアニオン [D'] の配座を考えると、かさ高いヘプタフルオロイソプロピル基とトリフルオロメチル基がたがいにアンチの関係にある状態 (図 2) がもっとも安定でとりやすく、この状態から F がトランス脱離して *trans*-[D-1] が生成するためと考えられる。

著者らの二量化は常温常圧下のおだやかな条件で行なっているため、このような速度論的制御がきいているが、きびしい条件下

Fig. 1 NMR data for the dimers

* 東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山
1) Du Pont, U. S. P., 2,918,501(1959).
2) R. D. Dresdner, F. N. Tlumac, J. A. Young, *J. Org. Chem.*, 30, 3524(1965).
3) W. Brunskill, W. T. Flowers, R. Gregory, R. N. Haszeldine, *Chem. Commun.*, 1970, 1444.

4) 石川延男, 関屋 章, 日化, 1972, 2214.
5) 化学シフト値についてすでに報告²⁾があるが、明らかな誤りもあるので、ここに著者らの測定値を示した (ただし *cis*-[D-1] については引用した)。

Fig. 2 The most probable conformation for carbanion [D']

(加圧下 100°C 以上) ではシス体の生成量が多くなっていること²⁾は上記の推定を裏づけている。

[D-1] と [D-2] をくらべると、二重結合のとなりの CF_3 による負の超共役効果、および二重結合となりの F との間の $p\pi-p\pi$ 反発効果から [D-2] の方が [D-1] よりは熱力学的に安定であると考えられ、[D-1] を [D-2] に完全に異性化する方法について検討した。KF または KHF_2 を触媒として DMF 中で加熱する方法^{1,4)}では異性化が不完全であり、また [D-2] と HF との付加体や、[D-2] が DMF と反応したと考えられる生成物が多く副生した。

そこで溶媒として非プロトン性でしかも不活性なスルホランを選び、KF-スルホランの系のなかで長時間加熱する方法をとった。その結果、完全に [D-1] は消失し、[D-2] が収率よく得られた。この場合でも 2~3% の HF 付加物が生成することがあったが、水酸化カリウム水溶液で処理することによって脱 HF させ、純粋な [D-2] とすることができた。乾燥したスルホラン中でさえ HF 付加物が少量生成するのは溶媒中に混在する微量の水分のためか、反応混合物を水中に投じたときプロトンが付加してでき

たためかは明らかでない。

[D-1] と [D-2] の性質はかなり異なり、たとえば [D-2] はテトラヒドロフランと自由に混合するのに対し、[D-1] は 11.2 wt% (ガスクロマトグラフィーより) までしか溶解しなかった。また求核試剤に対しても [D-2] の方が [D-1] よりはるかに反応性が高いことがわかったが、これについては別に報告する。

実 験

trans-ペルフルオロ-4-メチル-2-ペンテン (*trans*-[D-1])

乾燥した DMSO 75 ml 中に酸性フッ化カリウム 1.2 g を加え、マグネチックスターラーではげしくかきまぜ、内温を 20~30°C にたもちながら、この中に HFP を全量吸収できる速度で吹き込んだ (全量 380 g)。9.5 時間かけて吹き込みつづけ、下層に生成した二量体と三量体の混合油を分離し、水洗したのち硫酸マグネシウムで乾燥した。これを精密蒸留し、bp 46~48°C の二量体 ([D-1]:[D-2]=96:4) 190 g を得た。これは *trans*-[D-1] 95%, *cis*-[D-1] 1% および [D-2] 4% の混合物である。なお残留物として三量体混合物 190 g を得た。

ペルフルオロ-2-メチル-2-ペンテン ([D-2])

上に得られたほぼ純粋な *trans*-[D-1] 80 g、乾燥フッ化カリウム 8 g および乾燥スルホラン (40 ml) を磁気カキマゼ式ステンレス製オートクレープにしこみ、130°C で 30 時間かきまぜた。反応液を水にあげ、油層をわけとり、15% 水酸化ナトリウム水溶液と 10 時間室温でかきまぜた。油層をわけ、水洗したのち硫酸マグネシウムで乾燥し、蒸留して bp 51°C の純粋な [D-2] 65 g (81%) を得た。

Preparation of *trans*-Perfluoro-4-methyl-2-pentene and Perfluoro-2-methyl-2-pentene

Nobuo ISHIKAWA and Akira NAGASHIMA

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology; Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

trans-Perfluoro-4-methyl-2-pentene [D-1], a dimer of hexafluoropropylene (HFP), was prepared by passing HFP through KHF_2 -DMSO system at the ordinary pressure and temperature, followed by separating from trimers. By heating with KF in sulfolane, the dimer [D-1] was most effectively converted into the thermodynamically more stable isomer, perfluoro-2-methyl-2-pentene [D-2].