

Fritz Seel, Jürgen Boudier und Willy Gombler

Über Fluorsulfinsäureester (Alkylfluorosulfite)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 1. August 1968)

Durch Umsetzung der Chlorsulfinsäureester der C₁- bis C₄-Alkohole mit Kaliumfluorosulfid wurden die entsprechenden Ester der Fluorsulfinsäure **1a** bis **7a** dargestellt und insbesondere NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Fluorverbindungen sind thermisch beständiger als die Chlorverbindungen. Durch Wasser, Lewis-Säuren und in Glasgefäßen werden die Alkylfluorosulfite zersetzt. Mit Trimethylamin reagieren die Ester zu quartären Ammoniumfluorosulfiten. Verbindungen mit anionaktivem Chlor tauschen mit Alkylfluorosulfiten das Halogen aus.

Die Reihe der Ester der nicht beständigen Fluorsulfinsäure¹⁾, FS(O)OR, welche eine Stellung zwischen Thionylfluorid und Dialkylsulfiten einnehmen, ist noch sehr unvollständig: Bisher sind nur Verbindungen mit R = n-C₄H₉, CH₂CH₂OCH₃, CH(CH₃)CO₂C₂H₅²⁾ und R = C₆H₅³⁾ in der Literatur erwähnt worden. Tatsächlich lassen sich nach der bereits von Zappel²⁾ beschriebenen Methode durch Destillation der entsprechenden Chlorsulfinsäureester mit Kaliumfluorosulfid¹⁾ offensichtlich beliebig viele Alkylfluorosulfite darstellen, wenn man die Umsetzungen nicht in Glas, sondern in Apparaten aus gegen Fluorsulfinsäureester beständigen Materialien (z. B. korrosionsbeständigen Metallen, Polypropylen, Polytetrafluoräthylen) durchführt.

Aus Gründen der Systematik dieser Verbindungsklasse, welche auch im Zusammenhang mit der von uns erschlossenen Stoffklasse der Metall-fluorosulfite¹⁾ interessant ist, erschien uns die Kenntnis der sich von den Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ableitenden Ester der Fluorsulfinsäure, d. h. des Methyl- (**1**), Äthyl- (**2**), n- und Isopropyl- (**3**, **6**), n- und Isobutyl- (**4**, **5**) sowie des sek.-Butyl-fluorosulfits (**7**), wünschenswert. (Infolge der Unbeständigkeit des tert.-Butylchlorosulfits konnte die entsprechende Fluorverbindung nicht dargestellt werden.)

	R	R'		
	1	H	H	
	2	H	CH ₃	a: X = F
	3	H	C ₂ H ₅	b: X = Cl
	4	H	n-C ₃ H ₇	c: X = CHRR'
	5	H	CH(CH ₃) ₂	
	6	CH ₃	CH ₃	
	7	CH ₃	C ₂ H ₅	

¹⁾ F. Seel und L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 (1955).

²⁾ A. Zappel, Chem. Ber. **94**, 873 (1961).

³⁾ H. A. Pacini und A. E. Pavlath, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5741.

Alkylfluorosulfite sind unangenehm riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeiten. Ihre Siedepunkte (vgl. Tab. 1) liegen wesentlich (d. h. etwa 50 bis 60° im Falle der Anfangsglieder) unter denen der entsprechenden Chlorverbindungen. Isomere mit verzweigten C-Ketten siedeten um so niedriger, je stärker die Kettenverzweigung ist. Die Massenspektren der Fluorsulfinsäureester zeigen mit größter Häufigkeit die Alkylgruppen und deren Fragmente sowie die Bruchstücke SO₂, SOF und SO. Die charakteristische Atomgruppe SOF ist IR- und NMR-spektroskopisch leicht zu erkennen (vgl. Tab. 2 und 3): Die S=O- und S—F-Valenzschwingungsfrequenzen sind nahezu lagekonstant.

Tab. 1. Siedepunkte von Estern der Fluorsulfinsäure

Verbindung	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a
Sdp.	46.5°	68°	90°	105°	99°	74.5°	82°
Torr	760	755	755	755	755	755	750

Tab. 2. Lage charakteristischer IR-Banden der Fluorosulfite

Verbindung	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a
$\nu_{S=O}$ cm ⁻¹	1250	1250	1245	1250	1248	1245	1243
ν_{S-F} cm ⁻¹	680	675	675	690	680	683	700

Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome der Alkylfluorosulfite stimmen mit denen der Chlorosulfite und Dialkylsulfite weitgehend überein (vgl. Tab. 3). Nur die Methylverbindungen ergeben die bei freier Drehbarkeit der Atomgruppen zu erwartenden einfachen NMR-Spektren, wobei im Falle von **1a** im ¹H- und ¹⁹F-Spektrum die bei H—F-Kopplung vorauszusehenden Multipletts (Dublett und Quartett) zu beobachten sind. Die Verbindungen **2** bis **5a**, **b**, **c** zeigen die ABX_n-Multiplettaufspaltung der Signale der Methylenwasserstoffatome, welche stets zu erwarten ist, wenn die Methylengruppe entweder unmittelbar oder über ein Sauerstoffatom an eine asymmetrische Gruppe gebunden ist^{4,5}. Es liegt somit der Beweis vor, daß die vom Schwefelatom der Gruppen $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ ausgehenden Bindungen die Kanten einer dreiseitigen Pyramide bilden⁶. (Die Multiplettaufspaltung bedeutet nicht, daß bei den Estern der höheren Alkohole die freie Drehbarkeit um die durch die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gegebene Achse verlorengegangen ist. Sie weist lediglich darauf hin, daß die beiden Methylenwasserstoffatome von **2** bis **5a**, **b**, **c** im Zeitmittel nicht in der gleichen Weise abgeschirmt sind.) Durch die stetige Abnahme des Verhältnisses $J_{AB} : \Delta\nu$ wird der AB-Charakter der Signalgruppen der

⁴) Vgl. hierzu insb. *M. L. Martin* und *G. J. Martin*, Bull. Soc. chim. France **1966**, 2117.

⁵) Die AB-Aufspaltung der Methylenwasserstoffatome von **2c** ist erstmals von *H. Finegold* (Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 283) bemerkt worden. Vgl. auch *F. Kaplan* und *J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4666 (1961).

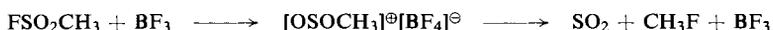
⁶) Im Gegensatz zu **2a**, **b**, **c** spalten die Protonensignale der Äthylester der Fluor- und Chlormeisensäure (eigene Untersuchungen) und der Kohlensäure (*J. A. Elvidge* und *R. G. Foster*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 981) nicht auf, weil die vom trigonalen Kohlenstoffatom ausgehenden Bindungen in einer Ebene liegen.

Tab. 3. NMR-Daten von Alkylfluoro- und -chlorosulfiten sowie Dialkylsulfiten bei 0°. (Frequenz für ¹H: 60 MHz, Standard: TMS und CFC₃, intern. Die Zahlenindizes von τ und J beziehen sich auf die Numerierung der Kohlenstoffatome, welche so durchgeführt ist, daß zunächst die längste Kette durchnummeriert ist. d = Dublett, q = Quartett, q/d bzw. q/t = in Dubletts bzw. Triplets aufgespaltenes Quartett, sp Septett)

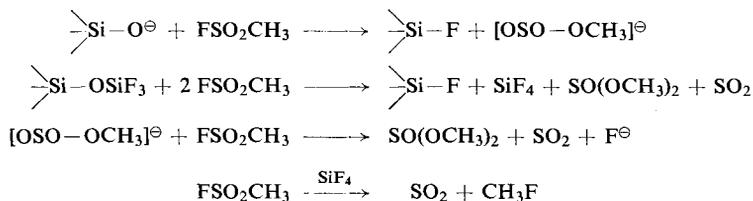
Verbindung	Typ u. Aufspaltung des H ¹ -Spektrums	τ ₁ ^A (ppm)	τ ₁ ^B (ppm)	ν ^A - ν ^B = Δ (Hz)	τ ₂ (ppm)	τ ₃ (ppm)	τ ₄ (ppm)	δ _F (ppm)	J _{1,1} ^{AB} (Hz)	J _{1,1} ^{A,B/Δ} (Hz)	J _{1,2} ^A (Hz)	J _{1,2} ^B (Hz)	J _{1,F} ^A (Hz)	J _{1,F} ^B (Hz)	
1a	A ₃ X	6.17						-54.7							1.2
b	A ₃	6.00													
c		6.44													
2a	ABM ₃ X	5.60	5.69	5.4	8.65			-58.6	9.8	1.82	7.4	7.0	1.0	1.5	
b	ABM ₃	5.42	5.57	9.0	8.56				10.0	1.11	7.1	6.9			
c		5.97	6.03	3.8	8.74				10.3	2.71	6.9	6.7			
3a	ABM ₂ X	5.71	5.85	8.2	8.26	9.04		-58.8	9.8	1.20	6.6	6.0	0.8	1.4	
b	ABM ₂	5.51	5.68	10.4	8.17	9.00			9.5	0.91	6.3	6.3			
c		6.06	6.19	7.8	8.35	9.06			10.2	1.31	6.5	6.0			
4a	ABM ₂ X	5.64	5.80	9.5	8.40	8.67	9.05	-58.7	10.1	1.06	6.2	6.0	0.9	1.5	
b	ABM ₂	5.45	5.67	13.0	8.27	8.68	9.03		9.8	0.75	6.2	6.0			
c		6.02	6.13	6.7	8.47	8.73	9.08		10.3	1.54	6.0	5.7			
5a	ABMX	5.89	6.06	10.3	8.02	9.03	9.03	-58.7	9.8	0.95	6.5	5.8	0.9	1.5	
b	ABM	5.70	5.92	13.3	7.93	9.00	9.00		9.8	0.74	6.8	6.0			
c		6.23	6.37	8.2	8.09	9.07	9.07		9.8	1.20	6.6	6.0			
6a	AM ₆	τ ₁									J _{1,2}	J _{1,3}			
b		4.68			8.61	8.65		-62.4			6.7	6.4			
c		4.59			8.55						6.3				
			5.28		8.70	8.72					6.5	6.5			
7a	AM ₃ N ₂										J _{1,2}	J _{1,4}			
b		4.85			8.15	8.97	8.67	-63.4			6.0	6.0			
c		4.91			8.19	9.03	8.70	-63.9			6.0	6.0			
		4.74			8.23	9.00	8.51			6.1	6.2				
		4.80			8.29	9.06	8.57			6.1	6.2				
		5.46			8.43	9.08	8.72			6.2	6.2				
		5.51			8.45	9.10	8.74			6.2	6.2				

Methylenprotonen in der Reihe **2** bis **5** immer deutlicher. Infolge der geringen Intensität des 1. und 4. Signals erscheinen bei **2a**, **b**, **c** die Signale zunächst nur verdoppelt. Im Falle von **6a**, **b**, **c** deutet das NMR-Spektrum auf magnetische Ungleichartigkeit der beiden Methylgruppen. Das Gemisch der *Diastereomeren* von **7a**, **b**, **c** zeigt sämtliche Protonensignale verdoppelt. Die Signale der Methylen-Wasserstoffatome der Verbindungen **2a** bis **5a** sind infolge H–F-Spinnkopplung nochmals aufgespalten, nicht jedoch die der Methin-Wasserstoffatome von **6a** und **7a**. Die chemischen Verschiebungen der Fluoratome der Fluorsulfite werden offensichtlich durch die Zahl der an dem α -Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome beeinflusst. Erwartungsgemäß sind die H–F-Kopplungskonstanten klein. Bemerkenswert ist, daß die Mittelwerte der beiden H–F-Kopplungskonstanten von **2a** bis **5a** der Kopplungskonstanten von **1a** entsprechen. Auch die Fluorsignale von **6a** und **7a** zeigen, daß die H–F-Kopplung hier sehr klein oder nicht vorhanden ist. Beim Diastereomeren-gemisch **7a** liegen die Fluorsignale so weit auseinander, daß sie bereits im Übersichts-spektrum mit dem Standardsignal getrennt erscheinen. Das Signal des einen Isomeren ist verbreitert.

Die thermisch recht stabilen Fluorsulfinsäureester werden durch Wasser in Fluorwasserstoff, schweflige Säure und die entsprechenden Alkohole zerlegt. Beim Erwärmen mit aktivem Kaliumfluorid⁷⁾ wird unter Bildung von Alkylfluorid Schwefeldioxid abgespalten und als Kaliumfluorosulfit gebunden. (Ähnlich verhalten sich die Chlorsulfinsäureester.) Der Umsetzung von Methylfluorosulfat mit Trimethylamin zu Tetramethylammoniumfluorosulfat⁸⁾ entspricht die Reaktion von **1a** mit dem Amin zu Tetramethylammoniumfluorosulfit, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{SO}_2\text{F}$ (NMR-Daten der Lösung der Verbindung in flüssigem Schwefeldioxid: $\tau = 6.8$ ppm, $\delta_F = -99.0$, bezogen auf TMS bzw. CFCl_3). Lewis-Säuren, wie Bortrifluorid und Siliciumtetrafluorid, zersetzen die Alkylfluorosulfite zu Schwefeldioxid und Alkylfluoriden bzw. Olefinen und Fluorwasserstoff. Es liegt die Annahme nahe, daß die Reaktion durch Abtrennung eines Fluorid-Ions eingeleitet wird:



Mit Glaspulver reagiert **1a** zu Alkalifluorid, Siliciumtetrafluorid, **1c**, Schwefeldioxid und – offensichtlich durch katalytische Spaltung durch SiF_4 – zu Methylfluorid. Die Zerstörung von Glas durch Alkylfluorosulfite geschieht offensichtlich in Teilschritten der Art:



⁷⁾ F. Seel und D. Göllitz, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 28 (1964).

⁸⁾ J. L. Knujants, G. A. Sokolskii und M. A. Belaventsev, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1966**, 2017, C. A. **65**, 10486 b (1966).

Viele anorganische und organische anionaktive Chlorverbindungen (wie z. B. Siliciumtetrachlorid und Acetylchlorid) tauschen mit Alkylfluorosulfiten Chlor gegen Fluor aus. Jedoch fand sich keine derartige Reaktion, die gegenüber bekannten einfacheren Methoden zur Umwandlung von Chlor- in Fluorverbindungen Vorteile bietet.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Methylfluorosulfit (1a): In dem Kolben einer Vakuumdestillationsapparatur, welche mit Teflon (Polytetrafluoräthylen) ausgekleidet ist, wurden 50 g *Chlorsulfinsäure-methylester* (1b)⁹⁾ mit 100 g mindestens 50 Mol-proz. *Kaliumfluorosulfit*¹⁾ gut durchgemischt und 3 Std. auf 40° erwärmt. Anschließend wurde der gebildete *Ester* bei Kühlung der Vorlage mit Trockeneis i. Vak. abdestilliert. Das Rohdestillat wurde bei Normaldruck rektifiziert, Ausb. etwa 75%. In der gleichen Weise können auch 2, 3, 4, 6, 7a mit 50 bis 60% und 5a mit etwa 40% Ausb. gewonnen werden *).

Zur *Analyse der Alkylfluorosulfite* wurden 500 bis 600 mg Substanz mit *n/10 NaOH* hydrolysiert, hierauf wurde *schweflige Säure* nach Oxydation mit Wasserstoffperoxid als Bariumsulfat und *Fluor* nach der „Silberfluorid-Methode“¹⁰⁾ bestimmt (Tab. 4).

Tab. 4. Analysen der dargestellten Alkylfluorosulfite

-fluorosulfit	Summenformel	Mol.-Gew.	SO ₂		F	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1a Methyl-	CH ₃ FO ₂ S	98.10	65.3	65.3	19.36	19.35
2a Äthyl-	C ₂ H ₅ FO ₂ S	112.11	57.1	57.3	16.93	16.90
3a Propyl-	C ₃ H ₇ FO ₂ S	126.15	50.7	50.4	15.06	15.04
4a Butyl-	C ₄ H ₉ FO ₂ S	140.18	45.6	45.6	13.55	13.62
5a Isobutyl-	C ₄ H ₉ FO ₂ S	140.18	45.6	45.6	13.55	13.56
6a Isopropyl-	C ₃ H ₇ FO ₂ S	126.15	50.7	50.2	15.06	15.02
7a sek.-Butyl-	C ₄ H ₉ FO ₂ S	140.18	45.6	45.7	13.55	13.75

Die chemischen Untersuchungen an 1a wurden in einer Vakuumapparatur durchgeführt, deren wesentliche Bauelemente Kondensationsgefäße aus Kel F (Polytrifluoräthylen) und Ventile aus rostfreiem Stahl waren. Die Reaktionsprodukte wurden IR- und massenspektrometrisch identifiziert.

Umsetzung von 1a mit „aktivem“ Kaliumfluorid: In der beschriebenen Apparatur wurden 5 g 1a als Dampf durch eine auf 80° erwärmte Schicht von 30 g durch Abbau von KSO₂F erhaltenem *Kaliumfluorid* geleitet. Das anfallende Kondensationsprodukt besteht aus *Methylfluorid* und einem kleinen Anteil *Schwefeldioxid*.

* *Anm. b. d. Korr. (22.11.68):* 1a und 2a sind inzwischen von anderer Seite auch durch Umsetzung von 1c und 2c mit Schwefeltetrafluorid (Nebenprodukte: SOF₂ und CH₃F bzw. C₂H₅F) sowie Wolframhexafluorid dargestellt worden (*J. I. Darragh, A. M. Noble, D. W. A. Sharp, D. W. Walker und J. M. Winfield, Inorg. nucl. chem. Letters* 4, 517 [1968]). Die angegebenen NMR-Daten stimmen mit unseren ausgezeichnet überein.

⁹⁾ Die Chlorsulfite wurden nach *W. Voss und E. Blanke* [Liebigs Ann. Chem. 485, 272 (1931)] aus den Alkoholen und Thionylchlorid dargestellt.

¹⁰⁾ *F. Seel, E. Steigner und I. Burger, Angew. Chem.* 76, 532 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 424 (1964).

Tetramethylammoniumfluorosulfit ließ sich in einfacher Weise dadurch gewinnen, daß auf 2.0 g (~20 mMol) **1a** 4.0 g (~70 mMol) *Trimethylamin* durch Kühlung mittels flüssigen Stickstoffs kondensiert wurden. Nach dem Auftauen fiel das Salz in Form farbloser Kristalle an, die in der überschüssigen Base suspendiert waren. Schließlich wurde der Flüssigkeitsüberschuß abkondensiert. Ausb. quantitativ.

$C_4H_{12}N]SO_2F$ (157.2) Ber. F 12.1 SO_2 40.8 Gef. F 12.8 SO_2 40.4

Zersetzung von 1a durch Borfluorid: Ein 200-ccm-Autoklav aus rostfreiem Stahl wurde mit 5.0 g **1a** beschickt, und anschließend wurden etwa 5 ccm flüssiges *Borfluorid* durch Kühlen mit fl. Stickstoff einkondensiert. Nach Erwärmen und Stehenlassen über Nacht konnte ein Gasgemisch abgezogen werden, in dem IR-spektroskopisch außer BF_3 nur CH_3F und SO_2 festgestellt werden konnten.

[336/68]