

Received: September 5, 1978

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON OCTAFLUORBUTANSULFONSÄURE
 $H(CF_2)_4SO_3H$ UND EINIGEN IHRER DERIVATE

H. BÜRGER, F. HEYDER und G. PAWELKE

Anorganische Chemie, FB 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal

H. NIEDERPRÜM

Bayer A.G., Sparte AC, D-5090 Leverkusen (West Germany)

SUMMARY

Perfluorobutanesulfonyl fluoride $C_4F_9SO_2F$, obtained by electrofluorination of sulfolene, may contain up to 10% of perfluorotetramethylene sulfone. Upon hydrolysis with base, this sulfone yields octafluorobutanesulfonate ion $H(CF_2)_4SO_3^-$ (V). Perfluorobutanesulfonic acid and octafluorobutanesulfonic acid (VI) which are readily obtained from the salts and H_2SO_4 can be separated via fractional distillation. VI forms a crystalline monohydrate, M.P. $45^\circ C$. The trimethylsilyl ester was obtained from VI and $(CH_3)_3SiCl$. Upon heating above $250^\circ C$ the K sulfonate (Vb) liberates HF.

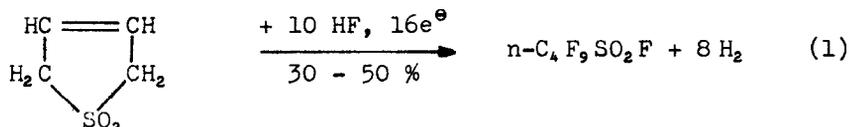
ZUSAMMENFASSUNG

Perfluorbutansulfonylfluorid $C_4F_9SO_2F$ kann bei der Darstellung durch Elektrofluorierung von Sulfolen bis zu 10% Perfluortetramethylensulfon enthalten. Dieses Sulfon wird durch Basen zum Octafluorsulfonat-Ion $H(CF_2)_4SO_3^-$ (V) hydrolysiert. Perfluorbutansulfonsäure und Octafluorbutansulfonsäure (VI), die sich durch fraktionierte Destillation trennen lassen, erhält man leicht aus den Salzen und H_2SO_4 . VI bildet ein kristallines Monohydrat, F. $45^\circ C$. Aus VI und $(CH_3)_3SiCl$ wurde der

Trimethylsilylester erhalten. Das K-Sulfonat (Vb) spaltet beim Erhitzen über 250°C HF ab.

EINFÜHRUNG

Vor einigen Jahren wurde gefunden [1, 2], daß Perfluorbutansulfonylfluorid (I) durch elektrochemische Fluorierung des aus Butadien und SO₂ leicht zugänglichen Sulfolens in wasserfreiem HF nach (1) in Ausbeuten gewonnen werden kann, die für



Elektrofluorierungen vergleichsweise günstig sind. Als Nebenprodukte wurden C₄F₁₀ und weitere kürzerkettige Perfluoralkane, SO₂F₂, sowie polymere Produkte nachgewiesen.

Seitdem haben Derivate von I, sog. Nonaflate [3], sowohl wissenschaftliches wie technisches Interesse gefunden. So ist z.B. K[C₄F₉SO₃] (II), aus I durch alkalische Verseifung

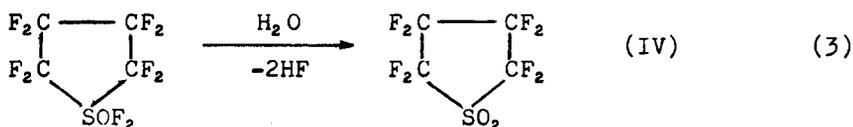


nach (2) zugänglich [4], ein interessantes Kunststoffadditiv [5] und für Synthesen von Nucleosiden oder Trimethylsilylenoläthern einsetzbar. Die aus II und 100%ig. H₂SO₄ erhältliche, extrem starke Protonensäure C₄F₉SO₃H (III) ist ein vielseitig verwendbarer Katalysator in der organischen und Silicon-Chemie [6].

Der Trimethylsilylester C₄F₉SO₂OSi(CH₃)₃ (IV) hat sich als leistungsfähiges Silylierungsmittel [7] ebenso wie die C₄F₉SO₃-Gruppe als bislang wirkungsvollste Abgangsgruppe erwiesen [3]; die C₄F₉SO₂-Gruppe bewährt sich zur Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen [8]. Schließlich sei noch erwähnt, daß auf der Basis von I durch Einbau geeigneter hydrophiler Gruppen ausgezeichnete grenzflächenaktive Tenside herstellbar sind [9], deren kritische Mizellbildungskonzentrationen (cmc-Werte) mit denen von Derivaten des C₈F₁₇SO₂F vergleichbar sind [10, 11].

Bei der technischen Herstellung von II nach (2) wurde nun kürzlich beobachtet, daß nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums II in geringen Mengen ein protonenhaltiges Begleitprodukt enthält,

obgleich das eingesetzte I praktisch protonenfrei ist. In der Mutterlauge der Kristallisation von II reichert sich diese bisher unbekannte, offensichtlich leichter als II lösliche Begleitsubstanz weiter an. Eine gaschromatographische Untersuchung des als Vorstufe verwendeten technischen Perfluorbutansulfonylfluorids weist nach, daß dieses neben 75 - 90% I sowie mehreren in kleinen Mengen vorhandenen Nebenprodukten (vermutlich Isomeren und kürzer- bzw. längerkettigen Perfluoralkansulfonylfluoriden) bis zu 10% einer weiteren Verbindung enthält, die wir im Laufe unserer Untersuchungen als Perfluortetramethylensulfon (IV) erkannten. IV wurde bereits früher [12] auf anderem Wege nach (3) dargestellt und charakterisiert.



Vermutungen zufolge kann es sich auch bei der Elektrofluorierung von Tetramethylensulfon als Begleiter von I bilden [13].

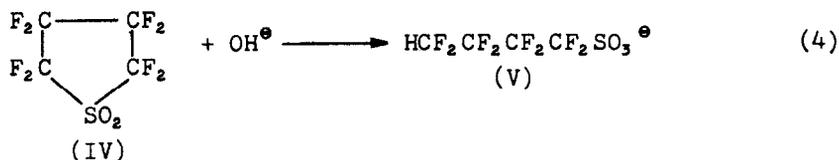
ISOLIERUNG VON PERFLUORTETRAMETHYLENSULFON (IV)

Im technischen Perfluorbutansulfonylfluorid ist IV in Anteilen bis zu 10% enthalten; die vergleichsweise aufwendige alternative Synthese [12] ließ die Isolierung von IV aus dem technischen Produkt wünschenswert erscheinen. Obgleich die Siedetemperaturen von I und IV nahe beieinander liegen (I 65-66°C [13], IV 59,2°C [12]), fanden wir bei einer langsamen Destillation über eine 75 cm Drehbandkolonne mit ca. 60 theoretischen Böden in der jeweils höhersiedenden Fraktion eine Anreicherung von IV von ca. 10 auf ca. 30 bei der ersten, 30 auf 60 bei der zweiten und 60 auf 95% bei der dritten Destillation; dann kristallisiert IV im Kühler aus (F. 42°C, Lit. [12] 43-44°). Entgegen den Literaturangaben siedet IV demnach bei höherer Temperatur als I. Reines IV erhält man leicht aus einem über 90% angereicherten Destillat durch Sublimation bei Atmosphärendruck. Reinheit und Anreicherung lassen sich über das ¹⁹F-NMR-Spektrum kontrollieren. Bereits bei der ersten Destillation werden sowohl in dem an IV an- als auch abgereicherten I

alle weiteren Bestandteile des technischen Perfluorbutansulfonylfluorids abgetrennt.

HYDROLYSE VON IV ZU OCTAFLUORBUTANSULFONATEN

Mit starkem wässrigen Alkali bzw. unter den in (2) genannten Bedingungen der Hydrolyse von I zu II wird entsprechend (4) IV unter Lösen einer CS-Bindung in schneller



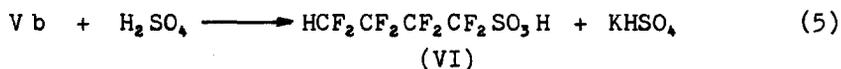
quantitativer Reaktion hydrolytisch gespalten. Na- (Va) und K-Salz (Vb) kristallisieren beim Einengen als farblose Plättchen wasserfrei (Va) bzw. als Hydrat (Vb) aus. Vb ist identisch mit dem als Begleitprodukt im technischen II erkannten H-haltigen Salz; hieraus folgt, daß die Anwesenheit von IV im technischen Perfluorbutansulfonylfluorid für die Bildung des Begleitproduktes Vb verantwortlich ist.

Versuche, das K-Salz Vb durch fraktionierte Kristallisation aus der Mutterlauge von II zu isolieren, führten bei Verwendung von H_2O , CH_3CN , CH_3OH und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ als Lösungsmittel nur zu Gemischen, die zwar von II frei waren, jedoch stets bisher noch nicht isolierte weitere Begleitprodukte von Vb enthielten. Eine Auftrennung dieser Gemische durch Kristallisation zur Gewinnung von reinem Vb erscheint uns, falls überhaupt möglich, im Vergleich zu anderen Trennverfahren als zu aufwendig. Wohl aber kann man von einem durch Destillation auf ca. 30% IV angereicherten, aber von weiteren Begleitern befreiten Perfluorbutansulfonylfluorid ausgehen und II von Vb durch fraktionierte Kristallisation trennen.

OCTAFLUORBUTANSULFONSÄURE

Analog der Synthese von III aus II läßt sich auch die Octafluorbutansulfonsäure (VI) aus Va bzw. Vb mit 100%iger H_2SO_4 in einfacher Weise nach (5) darstellen. Da sich ihr

Siedepunkt ($\sim 90^\circ/10^{-3}$, $\sim 130^\circ/15$ Torr) deutlich von III

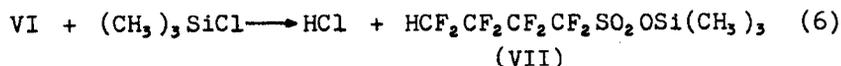


($210^\circ/760$ [6]; ca. $50^\circ/10^{-3}$) unterscheidet und auch die aus den weiteren Begleitprodukten von Vb mit H_2SO_4 gebildeten Säuren andere Siedepunkte aufweisen, gelingt es leicht, aus den Mutterlaugen der Gewinnung von II nach weiterem Einengen, anschließender Umsetzung mit überschüssiger H_2SO_4 und fraktionierter Destillation reines VI zu gewinnen, durch dessen anschließende Neutralisation mit NaOH bzw. KOH Va und Vb zugänglich sind. Bei Verfügbarkeit solcher Kristallisate erscheint uns dies der einfachste Weg zu reinem V zu sein.

Es ist zu beachten, daß bei Atmosphärendruck und zu geringem Überschuß an 100%ig. H_2SO_4 ggf. bei 234° das feste Monohydrat von VI (VIa, F. 45°) überdestilliert. Andererseits führt ein zu hoher SO_3 -Anteil auf SO_3 -VI-Gemische, die einen zu niedrigen Siedepunkt von VI vortäuschen.

OCTAFLUORBUTANSULFONSÄURETRIMETHYLSILYLESTER

In Analogie zur Synthese von IV wurde nach [14] VI mit äquimolaren Mengen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ umgesetzt (6). In praktisch quantitativer Reaktion bildet sich



Octafluorbutansulfonsäuretrimethylsilylester (VII). Dieser läßt sich durch Destillation in reiner Form gewinnen und ggf. auch von anderen Silylestern abtrennen, die entstehen, wenn man von begleitproduktthaltiger Säure VI ausgeht.

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Die physikalischen Eigenschaften der farblosen Verbindungen V, VI und VII sowie die NMR-Spektren sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die sehr spezifischen ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren werden von sehr unterschiedlichen, jedoch in der Reihe V - VII miteinander vergleichbaren Lagen der vier CF_2 -Gruppen sowie

HF- und FF-Kopplungen über 2, 3 und 4 Bindungen hinweg bestimmt. Fig. 1 zeigt exemplarisch das ^{19}F -NMR-Spektrum von VII. An VII wurden Entkopplungsexperimente durchgeführt, da dieses sich hierfür am besten eignet. Aus diesem Grund ist die Zahl der ermittelten Kopplungskonstanten größer als für V und VI. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die an VII bestimmten Parameter auch für V und VI weitgehend gültig sind.

In den IR- und Raman-Spektren finden sich nur wenige charakteristische Schwingungsfrequenzen, von denen die folgenden von diagnostischer Bedeutung sind.

V: IR $1458 \nu_{\text{as}} \text{SO}_3$, $1283/1260 \nu \text{CF}$, $1168/1149/1130 \nu_{\text{s}} \text{SO}_3$,
 $3010 \nu \text{CH}$; Raman $\sim 1150 \nu_{\text{s}} \text{SO}_3$, $1057/1040 \nu \text{CC}$,
 $710/703 \delta \text{CF}_2$, $315 \nu \text{CC}$

VII: Raman $2970 \nu_{\text{as}} \text{CH}_3$, $2910 \nu_{\text{s}} \text{CH}_3$, $640 \nu \text{SiO}$

CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Das in H_2O ausgezeichnet lösliche K-Salz Vb kristallisiert aus H_2O als Hydrat mit 1-2 H_2O aus; der Wassergehalt ist je nach Kristallisationsbedingungen Schwankungen unterworfen. Nach Aussage der thermischen Analyse wird dieses H_2O bei $120 - 130^\circ$ abgegeben. Beim weiteren Erhitzen beginnt, je nach Aufheizgeschwindigkeit, bei $250 - 300^\circ\text{C}$ ein endothermer Zersetzungsprozeß, der unter Aufschäumen und Abgabe von HF zu einem großporigen Rückstand führt. Durch weiteres Erhitzen wird dann die Fluoralkyl-Kette gecrackt.

Die beim Abkühlen auf -196°C glasig erstarrende Säure bildet mit H_2O ein bei 45° schmelzendes, kristallines Monohydrat (VIa); dieses löst sich unbegrenzt in H_2O . Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{VI}$ weist VIa ein Schmelzpunktmaximum auf. Lösungen von V bzw. VI in D_2O , das überschüssiges NaOD enthielt, zeigten im ^{19}F -NMR-Spektrum keinen Zusammenbruch des durch $^1\text{H}^{19}\text{F}$ -Kopplung hervorgerufenen Multipletts; unter diesen Bedingungen wird die $\text{HF}_2\text{C}_\alpha$ -Gruppe offensichtlich nicht deprotoniert. Die reine Säure VII ist äußerst hygroskopisch und zersetzt organisches Material wie Schliffett unter Braunfärbung.

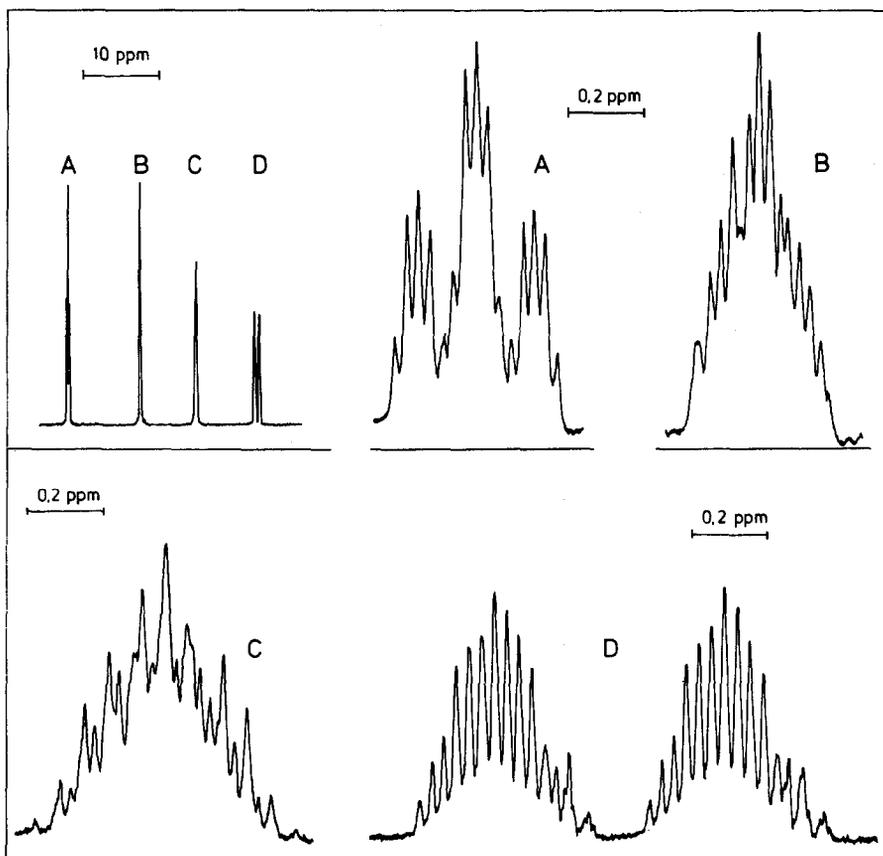
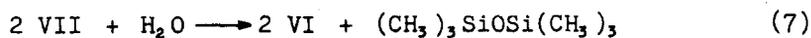


Fig. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von VII

Der Trimethylsilylester VII raucht an feuchter Luft und wird durch H_2O spontan nach (7) hydrolysiert.



EXPERIMENTELLES

Octafluorbutansulfonsäure (VI)

500 g eines K-Salz-Gemisches, durch Einengen der Mutterlauge aus der Gewinnung von II erhalten und ca. 30%ig an Vb, werden mit 700 ml Oleum ($\sim 10\% \text{SO}_3$) versetzt und im Vakuum über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Nach einem Vor-

TABELLE 1

Physikalische Daten und NMR-Spektren der Verbindungen V - VII

$$\begin{matrix} \alpha & \beta & \gamma & \delta \\ (\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{-}) \end{matrix}$$

	V	VI	VII
Kp [°C]	-	93/10 ⁻³ , 130/15	50/10 ⁻³
F [°C]	a	b	
n _D ²⁰			1,3622
D ₄ ²⁰ [g cm ⁻³]		1,83	1,452
δ H _α ^C [ppm]	6,7 ^d	5,54 ^e	6,1 ^f
δ F _α ^g [ppm]	139,4 ^d	140,0 ^e	138,6 ^f
δ F _β [ppm]	131,4	129,4	130,6
δ F _γ [ppm]	124,0	121,7	123,1
δ F _δ [ppm]	116,0	111,0	113,6
² J HF _α [Hz]	51,2	52,0	51,9
³ J HF _β [Hz]	6,0	4,9	5,3
² J F _α F _β [Hz]			5,3
³ J F _α F _γ [Hz]			8,8
⁴ J F _α F _δ [Hz]			2,5
² J F _β F _γ [Hz]			3,4
³ J F _β F _δ [Hz]			13,3
² J F _γ F _δ [Hz]			2,3

^aSiehe Text. ^bErstarrt glasig; Monohydrat F. 45°. ^cPositive Werte der chemischen Verschiebung Niedrigfeld gegen TMS. ^dIn Aceton, TMS bzw. C₆F₆ als innerer Standard. ^eAls reine Flüssigkeit, TMS bzw. C₆F₆ als äußerer Standard. ^fAls reine Flüssigkeit, C₆F₆ bzw. TMS als innerer Standard. ^gSi(CH₃)₂, 0,45 [ppm]. ^hPositive Werte der chemischen Verschiebung Hochfeld gegen CFCl₃.

lauf, in dem sich die aus den meisten der Begleiter von Vb gebildeten flüchtigeren Sulfonsäuren befinden, geht bei $93^{\circ}/10^{-3}$ Torr bzw. $130^{\circ}/15$ Torr reines VI über. Bezogen auf Vb liegt die Ausbeute an destilliertem Produkt bei ca. 60%. Setzt man ungenügende Mengen bzw. nicht ausreichend konzentrierte H_2SO_4 ein, so erhält man bei der Destillation überwiegend das Monohydrat VIa.

Octafluorbutansulfonate (V)

VI wird mit der stöchiometrischen Menge Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 in wässriger Lösung neutralisiert und die Lösung zur Trockene eingengt. Ausbeute quantitativ.

Octafluorbutansulfonsäuretrimethylsilylester (VII)

7,6 g $(CH_3)_3SiCl$ werden mit 20 g VI 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vakuum über eine 20 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Kp $50^{\circ}/0,1$ Torr. Ausbeute 20,6 g (82%).

ANALYSEN

V - VII wurden durch potentiometrische Titration mit NaOH über ihre Basenäquivalente analytisch charakterisiert, und zwar VI und VII direkt bzw. nach Hydrolyse entsprechend (7), Va und Vb nach Ionenaustausch über die H^+ -Form des Ionenaustauschers Riedel Permutit RS 40. Die Ergebnisse sind auf Molekulargewichte umgerechnet.

Va	$C_4HF_8NaO_3S$	ber. 304,08	gef. 298,8
Vb(Monohydrat)	$C_4H_3F_8KO_4S$	338,22	350,5
VI	$C_4H_2F_8O_3S$	282,11	281,5
VII	$C_7H_{10}F_8O_3SSi$	354,99	350,1

Darüber hinaus wurde der K-Gehalt von Vb durch Fällung als $K[B(C_6H_5)_4]$ bestimmt; ber. (Monohydrat)/gef. 11,56/11,65%K

Die 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian EM 390 registriert, für die DTA-Untersuchung stand ein Gerät der Fa. M. Braun, Oberschleißheim, zur Verfügung.

LITERATUR

- 1 V. Beyl, H. Niederprüm und P. Voss, Liebigs Ann. Chem., 731 (1970) 58.
- 2 P. Voss und H. Niederprüm, DBP 1,912,738 (1969), Bayer A.G.
- 3 L.R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber., 105 (1972) 1465; M. Hanack, Acc. Chem. Res., 9 (1976) 364; Angew. Chem., 90 (1978) 346.
- 4 M. Wechsberg und H. Niederprüm, DBP 2,319,078 (1974), Bayer A.G.
- 5 W. Nouvertné, DBP 1,930,257 (1970), Bayer A.G.
- 6 Chem. Inform. 9, Heft 18, 2.5.78, Anzeige der Bayer A.G. (7818-127); H. Vorbrüggen und B. Bennua, Tetrahedron Lett., (1978) 1339.
- 7 Vergl. die entsprechenden Umsetzungen mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$:
G. Simchen und W. Kober, Synthesis, (1976) 259;
G. Simchen und W. West, Synthesis, (1977) 247;
H. Emde und G. Simchen, Synthesis, (1977) 636.
- 8 M. Hanack und K. Laping, Tetrahedron Lett., (1977) 4493;
M. Hanack und A. Kühnle, Tetrahedron Lett., (1977) 3249.
- 9 K.-H. Mitschke und H. Niederprüm, DOS 2,713,498 (1978), Bayer A.G.
- 10 H.-G. Klein, J.-N. Meußdoerffer und H. Niederprüm, Metalloberfläche, 29 (1975) 559.
- 11 H. Hoffmann und W. Ulbricht, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 106 (1977) 167.
- 12 T. Abe und J.M. Shreeve, J. Fluorine Chem., 3 (1973/74) 17.
- 13 I.N. Rozhkov, A.V. Bukhtiarov und I.L. Knunyants, Izv. Akad. SSSR, Ser. Khim., (1969) 945.
- 14 H.C. Marsmann und H.G. Horn, Z. Naturforsch., 27b (1972) 1148.