

Received: December 4, 1980

DIE ELEKTROFLUORIERUNG VON α -CHLORETHYLSULFOCHLORID

P. SARTORI und W. HABEL

Fachbereich 6 - Chemie, Universität Duisburg - Gesamthochschule, Bismarckstraße 90, D 4100 Duisburg 1 (BRD)

SUMMARY

The electrochemical fluorination von $\text{CH}_3\text{CHClSO}_2\text{Cl}$ was studied at different conditions. Besides methane- and ethane-derivates, SO_2F_2 and SF_6 , the products formed are the two sulfonylfluorides $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ and $\text{CF}_3\text{CFCISO}_2\text{F}$.

The yield of $\text{CF}_3\text{CFCISO}_2\text{F}$ was greater at low temperature, low concentration, and low current density.

EINLEITUNG

Die elektrochemische Fluorierung von Chlormethylsulfochlorid hatte gezeigt, daß die Darstellung des Perfluorchlor-methylsulfofluorids unter bestimmten Bedingungen in relativ großer Ausbeute möglich war [1]. Anknüpfend an diese Untersuchungen sollte nun ein längerkettiges, homologes α -Chlor-substituiertes Alkylsulfochlorid der Elektrofluorierung bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen unterworfen werden. Als einfachste homologe Verbindung des $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ bot sich das α -Chlorethylsulfochlorid an. Hierbei war zu erwarten, daß mit wachsender Alkylkette und einer dadurch bedingten Destabilisierung der C-S-Bindung im Sulfochloridmolekül auch die Bildung des $\text{CF}_3\text{CFCISO}_2\text{F}$ erschwert werden würde. Inwieweit durch Variation der Reaktionsbedingungen Einfluß auf die Ausbeute an Perfluor- α -chlorethylsulfofluorid und an entsprechenden, im Verlauf der Elektrofluorierung entstehenden Dissoziationsprodukten ausgeübt werden konnte, sollten die folgenden Untersuchungen zeigen.

Bisher war die Darstellung des 1-Chlortetrafluorethan-1-sulfonylfluorids durch Chlorierung des $\text{CF}_3\text{CFHSO}_2\text{F}$ gelungen [2]. Eine weitere, leicht abgewandelte Darstellungsweise bestand in der Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CFHSO}_2\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ im Beisein von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ [3].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die elektrochemische Fluorierung von $\text{CH}_3\text{CHClSO}_2\text{Cl}$ wurde unter verschiedenen, in der Tabelle 1 aufgeführten Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Fluorierungsprodukte sowie deren Stromausbeuten wurden bestimmt und sind in den Tabellen 2, 3 und 4 wiedergegeben.

Tabelle 1

Versuchsbedingungen der elektrochemischen Fluorierung von $\text{CH}_3\text{CHClSO}_2\text{Cl}$

Ver- such Nr.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{Cl}$ g / mol	T °C	Lö- sung Konz %	U V	Strom- dichte A/cm ²	Strom- menge A.h	Zeit min	Fluor- pr. g	Gesamt- ausbeute ^{a)} %
1	10 / 0,061	-10	6,7	5,8	0,004	41,99	2980	13,2	169,2
2	20 / 0,122	-10	12,4	5,8	0,005	69,80	4150	23,8	162,9
3	10 / 0,061	+10	6,7	5,8	0,005	35,84	2180	13,0	173,6
4	20 / 0,122	+10	12,4	5,8	0,007	59,70	2640	23,2	160,1

a) berechnet nach: $(\text{Gesamt mole der Fluorierungsprodukte} / \text{Mole umgesetztes } \text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{Cl}) \times 100$

Tabelle 2

Zusammensetzung des Fluorierungsproduktes in Gew%

Versuch Nr.	1	2	3	4
CF_4	0,5	1,1	0,5	1,2
CF_3Cl	0,3	0,4	0,3	0,5
CF_2Cl_2	0,2	0,3	0,2	0,3
CFCl_3	-	0,1	-	0,1
CF_3H	0,1	0,8	0,2	1,3
CF_2H_2	+	0,1	0,1	0,1
CF_2HCl	0,1	0,1	0,1	0,1
C_2F_6	3,8	4,5	3,4	4,3
CF_2ClCF_3	3,4	4,1	6,4	4,0
$\text{CF}_2\text{ClCFH}_2$	0,1	0,3	0,5	0,8
CF_2ClCH_3	3,2	3,1	5,6	4,2
CFCl_2CH_3	+	1,2	0,1	1,3
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	2,8	2,2	2,5	2,5
CF_3CFH_2	1,5	0,7	1,2	1,5
CF_3CH_3	11,7	14,5	12,2	15,1
$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{H}$	0,2	0,4	0,7	0,3
CF_2HCH_3	4,5	5,4	3,7	5,0
CFHClCH_3	+	0,8	0,1	1,2
$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	0,8	0,7	0,7	1,0
SO_2F_2	28,3	31,6	35,1	31,0
SF_6	6,9	9,7	6,4	7,7
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$	1,6	0,5	0,2	0,6
$\text{CF}_2\text{ClSO}_2\text{F}$	2,5	0,2	0,3	0,2
$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$	9,3	1,9	3,6	0,7
$\text{CF}_3\text{CFCISO}_2\text{F}$	8,4	2,9	3,6	0,6
Identifizierte Produkte	90,2	87,6	87,7	85,6

Tabelle 3

Zusammensetzung des Fluorierungsproduktes in mol%

Versuch Nr.	1	2	3	4
CF_4	0,6	1,5	0,7	1,5
CF_3Cl	0,4	0,4	0,4	0,6
CF_2Cl_2	0,2	0,3	0,2	0,3
CFCl_3	-	0,1	-	0,1
CF_3H	0,3	1,4	0,3	2,2
CF_2H_2	+	0,1	0,1	0,2
CF_2HCl	0,2	0,1	0,2	0,2
C_2F_6	3,6	3,9	3,0	3,6
CF_2ClCF_3	2,8	3,2	5,1	3,1
$\text{GF}_2\text{ClCFH}_2$	0,2	0,3	0,6	0,8
CF_2ClCH_3	4,1	3,7	6,9	5,0
CFC_2CH_3	+	1,2	0,1	1,3
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	3,0	2,2	2,5	2,5
CF_3CFH_2	1,8	0,8	1,5	1,8
CF_3CH_3	17,4	20,6	17,7	21,4
$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{H}$	0,3	0,4	0,8	0,4
CF_2HCH_3	8,7	9,9	6,9	9,0
CFHClCH_3	+	1,1	0,2	1,6
$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	0,6	0,5	0,4	0,7
SO_2F_2	35,6	37,1	42,3	36,0
SF_6	6,0	7,9	5,4	6,2
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$	1,3	0,4	0,2	0,5
$\text{CF}_2\text{ClSO}_2\text{F}$	1,9	0,2	0,2	0,2
$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$	5,9	1,1	2,2	0,4
$\text{CF}_3\text{CFCISO}_2\text{F}$	4,9	1,6	2,1	0,4

Tabelle 4

Stromausbeute der Fluorierungsprodukte in %

Versuch Nr.	1	2	3	4
C ₁ -Verbindungen	0,6	1,6	0,8	2,4
C ₂ -Verbindungen	15,6	19,2	19,9	23,3
SO ₂ F ₂ , SF ₆	11,4	15,2	14,7	15,5
CF ₃ SO ₂ F	0,6	0,2	0,1	0,3
CF ₂ ClSO ₂ F	0,6	0,1	0,1	0,1
C ₂ F ₅ SO ₂ F	4,7	1,0	2,1	0,4
CF ₃ CFCISO ₂ F	3,3	1,2	1,6	0,3
Gesamtstromausbeute	36,8	28,5	39,3	42,3

Die Molanteile der im Verlauf der Elektrofluorierung gebildeten Cl-F-Methane nehmen mit wachsender C₂H₄ClSO₂Cl-Konzentration und konstanter Temperatur in stärkerem Maße zu als mit steigender Temperatur und gleichbleibender Konzentration. Temperatur- und Konzentrationseffekt werden durch die Δ -Werte der nachfolgenden Tabelle 5 verdeutlicht.

Tabelle 5

Anteile der Cl-F-Methane in den fluorierten Produkten in % ^{a)}

Versuch	Cl-F-Methane	T-Effekt	Konz.Effekt
1	1,7		Δ_{2-1} 2,2
2	3,9	Δ_{3-1} 0,1	
3	1,8	Δ_{4-2} 1,2	Δ_{4-3} 3,3
4	5,1		

a) berechnet nach: (Gesamtmoles Cl-F-Methane/Molsumme aller fluorierten Produkte) x 100

Für die Molanteile der Cl-F-Ethane ergibt sich ein ganz analoges, in der Tabelle 6 dargestelltes Bild. Auch hier spiegeln die Δ -Werte recht deutlich nahezu konstante Temperatur- und Konzentrationseinflüsse wider, wobei der Konzentrationseffekt etwa 1,6mal stärker ist.

Tabelle 6

Anteile der Cl-F-Ethane in den fluorierten Produkten in % a)

Versuch	Cl-F-Ethane	T-Effekt	Konz.Effekt
1	42,5		Δ_{2-1} 5,3
2	47,8	Δ_{3-1} 3,4	
3	45,9	Δ_{4-2} 3,5	
4	51,3		Δ_{4-3} 5,4

a) berechnet nach: (Gesamt mole Cl-F-Ethane/Molsumme aller fluorierten Produkte) x 100

Mit steigender Temperatur und wachsender Konzentration an α -Chlorethylsulfochlorid wird die C-S-Bindung in stärkerem Maße gespalten.

Tabelle 7

Anteile der CH_3 -enthaltenden Ethanderivate in den fluorierten Produkten in %

Versuch	CH_3 -Ethane a)	Δ Konz.	Δ T	CH_3 -Ethane b)	Δ Konz.	Δ T
1	30,2	Δ_{2-1} 6,3		71,0	Δ_{2-1} 5,5	
2	36,5	Δ_{3-1} 1,6		76,5	Δ_{3-1} -2,0	
3	31,8	Δ_{4-2} 1,9		69,0	Δ_{4-2} -1,7	
4	38,4	Δ_{4-3} 6,6		74,8	Δ_{4-3} 5,8	

berechnet nach: a) (Gesamt mole CH_3 -Ethanderivate/Molsumme aller fluorierten Produkte) x 100

b) (Gesamt mole CH_3 -Ethanderivate/Molsumme aller Cl-F-Ethane) x 100

Sehr stark macht sich der Einfluß der Sulfochloridkonzentration auf den Molanteil der CH_3 -Gruppen enthaltenden Ethanderivate bemerkbar. Während in bezug auf die Molsumme aller Fluorierungsprodukte der Anteil an CH_3 -Gruppen enthaltenden Ethanderivaten mit steigender Temperatur und Konzentration größer wird, wächst derselbe Molanteil bezüglich der Molsumme aller Cl-F-Ethane bei steigender Konzentration und sinkender Temperatur (Tabelle 7).

Tabelle 8

Molanteile der Sulfofluoride in % ^{a)}

Versuch	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$	$\text{CF}_2\text{ClSO}_2\text{F}$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$	$\text{C}_2\text{F}_4\text{ClSO}_2\text{F}$	Gesamtmolanteil
1	1,4	1,9	5,8	4,9	14,0
2	0,4	0,2	1,1	1,6	3,3
3	0,2	0,2	2,2	2,1	4,7
4	0,5	0,2	0,4	0,4	1,5

a) berechnet nach: ((Gesamt)molanteil Sulfofluorid(e)/Molsumme aller fluorierten Produkte) x 100

Die Tabelle 8 gibt die Molanteile an perfluorierten Sulfonsäurefluoriden wieder. Mit steigender Konzentration und Temperatur wird die Bildung von Sulfofluoriden verringert. Wie schon im Falle des $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ [1] wird auch bei der homologen Verbindung $\text{CH}_3\text{CHClSO}_2\text{Cl}$ die Ausbeute an dem entsprechenden Sulfofluorid mit sinkender Temperatur, abnehmender Konzentration und Stromdichte größer. Die optimalen Darstellungsbedingungen für 1-Chlortetrafluorethan-1-sulfonylfluorid (α -Chlorperfluorethylsulfofluorid) sind die unter Versuch 1 (Tabelle 1) beschrieben.

Aus dem in der Tabelle 9 durchgeführten Ausbeutevergleich der Sulfofluoride kann man schließen, daß mit wachsender Alkylkette eine starke Destabilisierung der C-S-Bindung im Ausgangsmolekül stattfindet, die durch das α -ständige Cl-Atom zusätzlich vergrößert wird. Beide Effekte führen im Verlauf des elektrochemischen Fluorierungsprozesses zu einer stark verringerten Ausbeute an $\text{CF}_3\text{CFClSO}_2\text{F}$ im Vergleich zu $\text{ClCF}_2\text{SO}_2\text{F}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$.

Tabelle 9

Literaturvergleich - Einfluß der Cl-Substitution und der Kettenlängen des Alkylrestes auf die Ausbeute an entsprechendem Perfluor(chlor)-alkylsulfofluorid

Lit.	Ausgangs- verbindung	Produkt	Konz. %	U V	Strom- dichte A/cm ²	Strom- ausbeute %	Ausbeute ^{a)} %
1	ClCH ₂ SO ₂ Cl	ClCF ₂ SO ₂ F	6,7	5,8	0,004	24,6	57,3
	C ₂ H ₄ ClSO ₂ Cl	C ₂ F ₄ ClSO ₂ F	6,7	5,8	0,004	3,3	6,6
4	C ₂ H ₅ SO ₂ Cl	C ₂ F ₅ SO ₂ F	5,0	5,0	- b)	- b)	79,0

a) bezogen auf 100%ige Bildung von Perfluoralkylsulfofluoriden

b) nicht angegeben

Für das CF₃CFCISO₂F konnten die bisher noch nicht bekannten ¹⁹F-NMR-Daten ermittelt werden. Sie sind in den beiden folgenden Tabellen 10 und 11 aufgeführt und mit den Daten einiger ähnlich strukturierter Sulfofluoride verglichen.

Tabelle 10
ppm-Werte

Verbindung	α-CF	β-CF	SO ₂ F	Lit.
ClCF ₂ SO ₂ F	59,5	-	- 31,6	[1]
CF ₃ CF ₂ SO ₂ F	113,5	80,5	- 44,8	[5]
CF ₃ CFCISO ₂ F	122,5	77,3	- 41,6	
ClCF ₂ CFCISO ₂ F ^{a)}	114,4	61,9	- 45,2	[6]
BrCF ₂ CFBrSO ₂ F ^{a)}	116,6	58,0	- 45,7	[6]
CF ₃ CFHSO ₂ F	188,9	74,3	- 50,8	[6]

Alle Werte gegen CCl₃F als Standard

a) von CF₃COOH auf CCl₃F umgerechnet

Tabelle 11
Kopplungskonstanten (Hz)

Verbindung	$I_{F\alpha-F\beta}$	$I_{F\alpha-SF}$	$I_{F\beta-SF}$	$I_{F\beta(a-b)}$	Lit.	
$ClCF_2SO_2F$	-	8,7	-	-	[1]	
$CF_3CF_2SO_2F$	1,2	6,2	6,9	-	[5]	
$CF_3CFCISO_2F$	7,0	0	9,4	-		
$ClCF_aF_bCFCISO_2F$	F_a-CF	8,1	0	F_a-SF 7,6	168	[6]
	F_b-CF	12,2		F_b-SF 14,9		
$BrCF_aF_bCFBrSO_2F$	F_a-CF	15,7	2,4	F_a-SF 6,8	176	[6]
	F_b-SC	15,8		F_b-SF 19,4		
CF_3CFHSO_2F ^{a)}	11,4	6,7	9,3	-	[6]	

a) I_{CF_3-CH} 5,2 Hz; I_{CHF} 44,2 Hz; I_{SF-CH} 2,6 Hz

EXPERIMENTELLES

Apparatur: Die Apparatur war analog der in [1] beschriebenen. Die einzige Änderung betraf den auf der Zelle angebrachten Rückflußkühler, der nicht auf die jeweilige Zellenreaktionstemperatur gekühlt wurde, sondern stets Raumtemperatur aufwies.

α -Chlorethylsulfochlorid: α -Chlorethylsulfochlorid wurde nach einer Vorschrift von Z. El-Hewehi [7] dargestellt: 3 l konz. Salzsäure wurden in einem 6 l Rundkolben unter Eiskühlung und Rühren mit 264 g Paraldehyd versetzt. Danach wurden 1500 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, gelöst in 1 l H_2O , bei $-10^\circ C$ langsam dazugegeben und nach kurzem Rühren bis zur Klärung bei $-13^\circ C$ chloriert. Das auf Eiswasser gegossene und mit CCl_4 extrahierte Reaktionsprodukt wurde mit H_2O gewaschen. Nach Abdestillation des CCl_4 konnten 80 g (ca. 8,2 % der Theorie) farbloses, stechend riechendes α -Chlorethylsulfochlorid durch Vakuumdestillation bei $35^\circ C/5$ mm gewonnen werden. D_{20} : 1,480.

Elektrofluorierung des α -Chlorethylsulfochlorids: 10 g bzw. 20 g $C_2H_4ClSO_2Cl$ wurden unter Kühlung in die mit 140 ml HF gefüllte Zelle eingebracht. Bei der entsprechenden Fluorierungstemperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $+10\text{ }^\circ\text{C}$ begann die elektrochemische Umsetzung bei einer Spannung von 5,8 V und einer zwischen 0,004 und 0,007 A/cm² schwankenden Stromdichte. Die gebildeten gasförmigen Produkte wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und $-196\text{ }^\circ\text{C}$ in Kühlfallen auskondensiert. Schwerer flüchtige Produkte wurden nach Abdestillation des HF aus der Zelle isoliert und untersucht.

IR-, ^{19}F -, NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen dienten zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Fluorierungsprodukte. Die ^{19}F -NMR-Werte der identifizierten Cl-F-Ethane sind in der Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12

^{19}F -NMR-Daten der identifizierten Cl-F-Ethane

Verbindung	ppm-Werte			Kopplungskonstanten (Hz)		
	CF_3 -	CF_2X -	CFX_2 -	$I_{\text{CF-CF}}$	$I_{\text{CF-CH}}$	I_{HCF}
CF_3CF_3	89,0	-	-	-	-	-
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	88,0	140,0	-	2,8	2,6	52,6
CF_3CFH_2	78,5	-	241,0	16,0	8,0	45,5
CF_3CH_3	61,7	-	-	-	12,8	-
$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{H}$	-	138,0	-	-	2,6	53,0
CF_2HCH_3	-	110,0	-	-	20,8	57,2
CF_2ClCF_3	87,1	75,1	-	0,8	-	-
$\text{CF}_2\text{ClCFH}_2$	-	65,9	227,1	20,7	10,6	46,5
CF_2ClCH_3	-	47,0	-	-	15,0	-
CFCl_2CH_3	-	-	46,1	-	16,3	-
CFHC1CH_3	-	-	123,4	-	21,0	49,6
$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	-	71,2	-	-	-	-

Standard CCl_3F (intern)

α -Chlorperfluorethylsulfonfluorid $\text{CF}_3\text{CFCISO}_2\text{F}$: Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine farblose Flüssigkeit, Kp. + 55 °C; $n_D^{20} = 1,3130$ [2], [8].

Natrium- α -chlorperfluorethylsulfonat n.V.: Durch Reaktion des $\text{CF}_3\text{CFCISO}_2\text{F}$ mit 10%iger Natronlauge bei 20 °C im geschlossenen Gefäß erfolgt innerhalb von 12 h Verseifung zum Natrium- α -chlorperfluorethylsulfonat. $\text{CF}_3\text{CFCISO}_3\text{Na}$ ist wie das $\text{ClCF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ [1] sehr gut in Aceton löslich und kann hier ^{19}F -NMR-spektroskopisch vermessen werden.

^{19}F -NMR CF_3 76,2 ppm, CFCI 125,0 ppm, $I_{\text{CF-CF}}$ 7,0 Hz
(in CD_3COCD_3 gegen CCl_3F)

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Der Firma Bayer AG danken wir für die Überlassung von Fluorwasserstoff.

LITERATUR

- 1 P. Sartori, W. Habel, J. Fluorine Chem. 16, 265 (1980).
- 2 G.A. Sokol'skii, L.J. Ragulin, G.P. Ovsyamikov, I.L. Knunyants, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1270 (1971). Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci., 1174 (1971).
- 3 N.P. Aktaev, L.I. Ragulin, G.A. Sokol'skii, I.L. Knunyants, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 366 (1972).
- 4 T. Gramstad, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 2640 (1957).
- 5 R.A. De Marco, J.M. Shreeve, Inorg. Chem. 12(8), 1896 (1973).
- 6 R.E. Banks, G.M. Haslam, R.N. Haszeldine, A. Peppin, J. Chem. Soc. C, 1171 (1966).
- 7 Z. El-Hewehi, J. prakt. Chem., 4. Reihe, 23, 38 (1964).
- 8 G.A. Sokol'skii, L.I. Ragulin, I.L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 196, 124 (1971). Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR 196, 31 (1971).