

Received: February 2, 1983; accepted: April 11, 1983

PARTIELL NICHTFLUORIERTE VERBINDUNGEN BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN  
FLUORIERUNG VON SULFOLEN

KLAUS GEISLER, ULRICH KOEMM UND HANS-GERD METZINGER

Sparte Anorg. Chemikalien, Bayer AG, 5090 Leverkusen (B.R.D.)

Otto Bayer in memoriam

ZUSAMMENFASSUNG

Die Isolierung und Charakterisierung der Sulfonylfluoride  $C_3F_7CHFSO_2F$  und  $C_3F_7CH_2SO_2F$  als Nebenprodukte bei der Elektrofluorierung von 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolen) wird beschrieben. Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf bei der elektrochemischen Fluorierung werden diskutiert.

SUMMARY

The sulfonylfluorides  $C_3F_7CHFSO_2F$  and  $C_3F_7CH_2SO_2F$  have been isolated and characterised as byproducts of the electrochemical fluorination of 2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide (sulfolene). A mechanism is given for the formation of these byproducts.

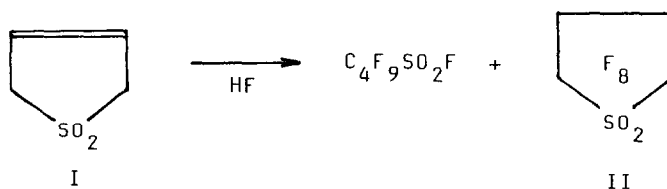
## EINLEITUNG

Perfluoralkylgruppenhaltige Verbindungen besitzen aufgrund ihrer einzigartigen chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht nur wissenschaftliches, sondern auch großes technisches Interesse. Neben der Telo- und Oligomerisation von Fluorolefinen wie Tetrafluorethen und Hexafluorpropen bietet die elektrochemische Fluorierung einen bekannten Zugang zu dieser Verbindungsklasse [1].

Bei der Elektrofluorierung werden die Edukte in Fluorwasserstoff gelöst und dann mit Gleichstrom elektrochemisch fluoriert. Bis vor kurzem wurde angenommen, daß dieses Verfahren unter Retention geeigneter funktioneller Gruppen nur die entsprechenden Perfluorverbindungen liefert, wobei Heteroatome wie Schwefel oder Phosphor in die höchste Oxidationsstufe überführt werden [2]. Eine gezielte Teilfluorierung des Moleküls gelingt nur in Ausnahmefällen oder bei Verdünnung des Fluorwasserstoffs mit aprotischen Lösungsmitteln, die dann jedoch ebenfalls fluoriert werden [3].

Bürger et al. dagegen konnten erstmals zeigen [4,5], daß bei der unter klassischen Bedingungen durchgeführten Elektrofluorierung von Trimethylamin und Ethyldimethylamin neben den jeweiligen Perfluorverbindungen auch wasserstoffhaltige Spezies, wenn auch in sehr geringer Menge, zu isolieren sind. Neuere Untersuchungen von Gambaretto et al. [3] am Beispiel N-Methylmorpholin bestätigen diese Beobachtung.

Weiterhin zeigten Bürger et al., daß bei der elektrochemischen Fluorierung von 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolen) [6,7] neben dem Hauptprodukt Perfluorbutan-1-sulfonylfluorid (I) in Ausbeuten von bis zu 5 % auch Perfluortetramethylensulfon II gebildet wird [8].



II bildet bei alkalischer Hydrolyse 1,1,2,2,3,3,4,4-Octafluorbutansulfonat, d. h. eine fluorierte Verbindung mit terminalen Wasserstoffatom. Dieser ist entgegen der Erwartung relativ fest gebunden und erst bei Temperaturen über  $250^\circ\text{C}$  wird thermisch HF eliminiert, während wässrige Alkalien keine HF-Abspaltung bewirken.

Wir berichten heute über weitere Nebenprodukte bei der elektrochemischen Fluorierung von Sulfolen, wobei wir 1,2,2,3,3,4,4,4-Octafluorbutan-1-sulfonylfluorid (III) und 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutan-1-sulfonylfluorid (IV) isolieren und charakterisieren konnten. Diese Verbindungen tragen ihren Wasserstoff, im Gegensatz zum obengenannten Hydrolysat der Verbindung II, in unmittelbarer Nachbarschaft zu der Sulfonylfluoridfunktion.

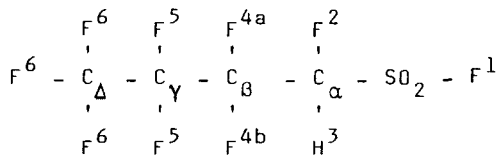
#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE, ISOLIERUNG, IDENTIFIZIERUNG

Die elektrochemische Fluorierung erfolgte nach dem Stand der Technik in bekannten Apparaturen [9].

Der hochsiedende Nachlauf einer technischen  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ -Destillation wurde über eine verspiegelte 120 cm-Füllkörperkolonne rektifiziert. Die Fraktionen  $51 - 55^\circ\text{C}/150\text{ mbar}$  (III) und  $77 - 79^\circ\text{C}/150\text{ mbar}$  (IV) wurden gesammelt und einer getrennten, weiteren Feindestillation unterzogen. Die Identifizierung erfolgte durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen in ppm, rel. i. TMS ( $^1\text{H}$ )  
bzw. rel. i.  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ( $^{19}\text{F}$ ) und Kopplungskon-  
stanten in Hz der Verbindung III:

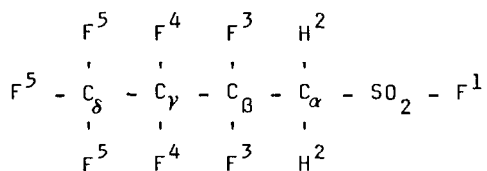


Kern i	$\delta$	$J(i,2)$	$J(i,3)$	$J(i,4a)$	$J(i,4b)$	$J(i,5)$	$J(i,6)$
$\text{F}^1$	-125,1		3,9	*	*		
$\text{F}^2$	109,0		43,4			13,7	2,6
$\text{H}^3$	5,98	43,4		15,6	4,0		
$\text{F}^{4a}$	41,5		15,6		289	3,4	9,1
$\text{F}^{4b}$	47,4		4,0	289		3,4	11,2
$\text{F}^5$	48,5	13,7		3,4	3,4		
$\text{F}^6$	4,5	2,6		9,1	11,2		

\*  $\text{F}^1$  bildet mit  $\text{F}^{4a}$  und  $\text{F}^{4b}$  ein ABX-Unterspektrum, das nicht bestimmt wurde.

Tabelle 2

Chemische Verschiebungen in ppm, rel. i. TMS ( $^1\text{H}$ ) bzw. rel. i.  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ( $^{19}\text{F}$ ) und Kopplungskonstanten in Hz der Verbindung IV:



Kern i	$\delta$	$J(i,2)$	$J(i,3)$	$J(i,4)$	$J(i,5)$
$\text{F}^1$	-136,4	3,7	13,2		
$\text{H}^2$	4,20		15,2		
$\text{F}^3$	36,0	15,2			9,4
$\text{F}^4$	49,0				
$\text{F}^5$	4,2		9,4		

Alle Kopplungskonstanten sind nach den Regeln 1. Ordnung ermittelt. Die angegebenen Kopplungskonstanten sind Absolutwerte; auf eine Bestimmung der relativen Vorzeichen wurde verzichtet.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Spinsysteme sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Kleine  $^3\text{J}(\text{F},\text{F})$ -Kopplungen, die meist nicht beobachtet werden, sind ebenso zu erwarten [10,11], wie  $^4\text{J}(\text{F},\text{F})$ -Kopplungen mit 10 - 15 Hz,  $^2\text{J}(\text{H},\text{F})$ -Kopplungen mit 40 - 50 Hz oder  $^3\text{J}(\text{H},\text{F})$ -Kopplungen mit 12 - 18 Hz.

Auffallend sind jedoch die NMR-Parameter der  $C_4F_2$ -Gruppe in Verbindung III. Die beiden Fluoratome  $F^{4a}$  und  $F^{4b}$  der prochiralen  $CF_2$ -Gruppe sind in Verbindung III durch die Nachbarschaft zum optisch aktiven  $C_\alpha$  chemisch und magnetisch inäquivalent; die Resonanzfrequenzen der beiden Kerne  $F^{4a}$  und  $F^{4b}$  sind fast 6 ppm ( $\hat{=}$  332 Hz) gegeneinander verschoben. Dennoch findet man für  $F^{4a}$  und  $F^{4b}$  ein AB-Spinsystem: Die Kopplung zwischen  $F^{4a}$  und  $F^{4b}$  ist mit 289 Hz außergewöhnlich hoch. Geminale Fluorkerne koppeln gewöhnlich in  $\beta$ -Position zu einer CH-Gruppierung mit 150 Hz. Das Anwachsen der Kopplung bei Verbindung III ist nur durch den stark elektronenziehenden  $SO_2F$ -Liganden am  $C_\alpha$  zu erklären. Für ähnliche Systeme mit elektronenziehenden Substituenten (z. B. Cl) wurde ein Anwachsen der geminalen FF-Kopplung bis auf 320 Hz beobachtet [10]. Durch die Inäquivalenz von  $F^{4a}$  und  $F^{4b}$  wird auch eine - sonst nicht registrierte -  $^3J(F,F)$ -Kopplung zwischen  $F^5$  und  $F^{4a}$  bzw.  $F^{4b}$  aufgelöst.

#### BEMERKUNGEN ZUM MECHANISMUS DER ELEKTROFLUORIERUNG

Der Mechanismus der Elektrofluorierung ist bis heute noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Nahm man zum Beginn der Untersuchungen an, daß fein verteiltes atomares oder molekulares Fluor, dessen Nachweis auch gelang [12], oder anodisch gebildete höherwertige Nickelfluoride [13] als fluorierendes Agens wirken, so zeigen neuere Arbeiten von Cauquis et al. [14, 15], daß der erste Reaktionsschritt die Adsorption des zu fluorierenden Moleküls an der Anode ist. Dieses wird oxidiert und reagiert als Carboniumion im adsorbierten Zustand mit Fluorradikalen [13] oder Fluoridionen [3]. Je mehr Fluor auf diese Weise in ein Molekül eingeführt wird, desto leichter soll die Oxidation verlaufen [3], so daß sich als isolierbare Spezies bevorzugt Perfluorprodukte bilden.

Die nun isolierten Verbindungen III und IV zusammen mit dem bekannten II geben einen weiteren Einblick in den Ablauf der Fluorierung.

Nach Adsorption kann die Fluorierung nach zwei verschiedenen Wegen ablaufen. Zum einen erfolgt eine fluorierende Ringöffnung unter Spaltung einer Schwefel-Kohlenstoff-Bindung und Fluorierung des Moleküls vom Kettenende her. So können die Verbindungen III und IV entstehen. Zum anderen wird der Sulfolenring unter Bildung von II perfluoriert und erst im letzten Reaktionsschritt erfolgt die Ringöffnung zu I.

Da II in höherer Ausbeute als III oder IV gebildet wird, ist der zweite der beschriebenen Wege bei der elektrochemischen Fluorierung von Sulfolen als der bevorzugte anzunehmen.

DANK

Die Autoren danken Dr. D. Wendisch für die Diskussion der NMR-Spektren.

#### LITERATUR

- 1 P.v. Halasz und H. Millauer in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim (1976), Bd. 11, 631 ff
- 2 z. B. J.Burdon und J.C.Tatlow in: Advances in Fluorine Chemistry, J. Butterworth Scientific Publications London (1966), Vol. 1, 129 ff
- 3 G.P.Gambaretto, M.Napoli, C.Fraccaro und C.Conte, J. Fluorine Chem., 19 (1982), 427 und dort zitierte Literatur
- 4 H.Bürger, H.Niepel, G.Pawelke, H.J.Frohn und P.Sartori, J. Fluorine Chem., 15 (1980) 231

- 5 H.Bürger, R.Eujen, H.Niepel und G.Pawelke, J.Fluorine Chem., 17 (1981) 65
- 6 V.Beyl, H.Niederprüm und P.Voss, Liebigs Ann. Chem., 731 (1970) 58
- 7 P. Voss und H. Niederprüm, DBP 1.912.738 (1969), Bayer AG
- 8 H. Bürger, F. Heyder, G. Pawelke und H. Niederprüm, J. Fluorine Chem., 13 (1979) 251
- 9 M. Wechsberg, DE-AS 2 725 211 (1978), Bayer AG  
M. Wechsberg, DE-AS 2 725 213 (1978), Bayer AG
- 10 H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1965) 291
- 11 H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag Stuttgart, (1973) 342
- 12 N. Hackermann, E.S. Snavely und L.D. Fiel, Electrochim. Acta, 12 (1967) 535
- 13 F. Beck, Elektroorganische Chemie, Verlag Chemie Weinheim (1974) 257 ff
- 14 G. Cauquis, B. Keita, G. Pierre und M. Jaccaud, J. Elektroanal. Chem., 100 (1979) 205
- 15 G. Cauquis, B. Keita und G. Pierre, Electrochim. Acta, 26 (1981) 1743