

Received: March 12, 1984; accepted: May 22, 1984

REAKTIONEN VON FLUORALKENEN

I. ZUR NUCLEOPHILEN REAKTION VON F-HEPT-1-EN MIT ALKOHOLEN

U. GROß* und W. STOREK

Akademie der Wissenschaften der DDR
Zentralinstitut für Organische Chemie und Zentralinstitut
für Physikalische Chemie, Rudower Chaussee, 1199 Berlin(D.D.R.)

ZUSAMMENFASSUNG

F-Hept-1-en wurde mit aromatischen und aliphatischen Alkoholen umgesetzt. Im Falle des Dinatriumphenolsulfonats wird ausschließlich F-Hept-trans-2-enyl-1-oxybenzensulfonat-Natrium gebildet, dessen Struktur durch ^{19}F -NMR und schwingungsspektroskopisch aufgeklärt wurde. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion mit Phenolat bzw. Methylat zu einem Produktgemisch, in dem das Allylsubstitutionsprodukt neben der Vinyl- und Additionsverbindung sowohl in der trans- wie auch cis-Form vorliegt.

SUMMARY

The reaction of F-hept-1-ene together with aromatic and aliphatic alcohols has been investigated. In the case of disodiumphenolsulfonate, trans-F-hept-2-enyl-1-oxybenzenesulfonate was formed, exclusively. The structure of this new fluorosurfactant was confirmed by means of ^{19}F -NMR. In contrast, phenoxide and alkoxide yield a mixture of products, including the isomers of allylic and vinylic substitution together with an addition product.

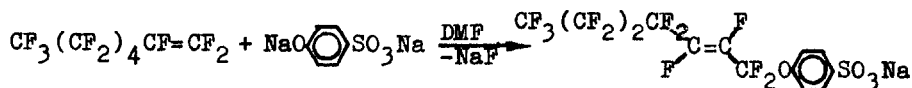
* **Anschrift: Zentralinstitut für Anorganische Chemie der AdW der DDR, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee**

EINLEITUNG

Induktions- und Elektronenpaarabstoßungs-Effekte sowie vom sp^3 -Hybrid abgeleitete Bindungen der geminalen CF_2 -Gruppierung von terminalen F-Alkenen bedingen ein Elektronendefizit an der Doppelbindung, die demzufolge bevorzugt mit Nucleophilen reagiert. Kurzkettige F-Alkene mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind hinsichtlich dieser Reaktion ausführlich untersucht worden [1], wobei in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder Addition an die Doppelbindung oder Vinylsubstitution, seltener Allylsubstitution, beobachtet wird. Im Gegensatz zu kurzkettigen Alkenen bieten langkettige Verbindungen dieses Typs weitere Reaktionsmöglichkeiten, insbesondere in Bezug auf die Eliminierung von Fluorid und damit auf die Positionierung der Doppelbindung in der fluorierten Kette.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

F-Hept-1-en reagiert mit Dinatriumphenolsulfonat in Dimethylformamid in hoher Ausbeute glatt zu einem F-Hept-trans-2-enyl-1-oxybenzensulfonat-Natrium



dessen Struktur durch ^{19}F -NMR-Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Obwohl das ^{19}F -NMR-Spektrum, abgesehen von dem durch die CF -Gruppen verursachten Teilspektrum höherer Ordnung (AB-Typ), von 1. Ordnung ist, kommt es bei der für die ^{19}F -NMR typischen Vielzahl von nicht zu vernachlässigenden Fernkopplungen zu relativ komplexen Signalen.

Aus der Größe der Kopplungskonstanten $J_{AB} = 139,9$ Hz für die Fluoratome in den Positionen 5 und 6 ($\delta_5 = -152,96$ ppm, $\delta_6 = -157,06$ ppm) folgt, daß ausschließlich die trans-isomere Form des F-Heptenyloxybenzensulfonats gebildet wird [2]. Diese Aussage wird durch schwingungsspektroskopische Befunde bestätigt.

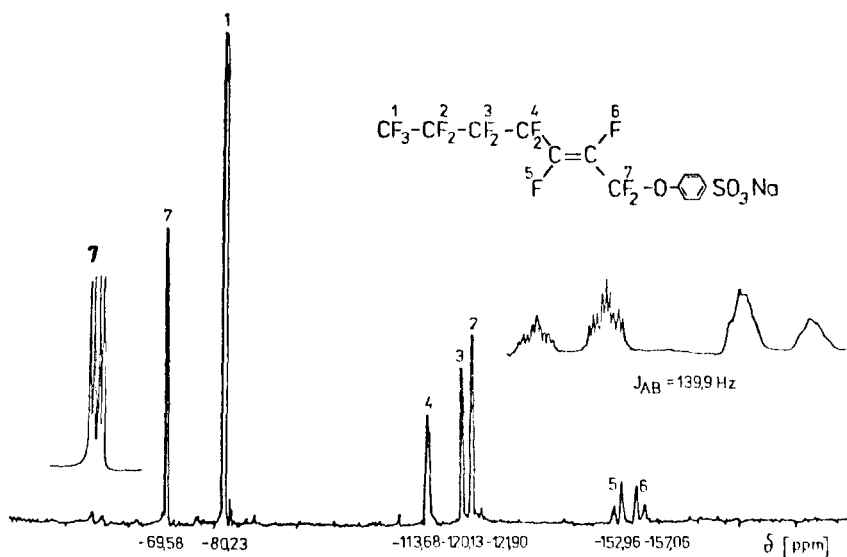


Abb. 1: 94 MHz ^{19}F -NMR-Spektrum von F-Heptenyloxybenzenesulfonat

Die Allylgruppierung als das strukturbestimmende Element zeichnet sich erwartungsgemäß durch fehlende IR-Absorption im Bereich der internen Doppelbindungsbande ($-\text{CF}=\text{CF}-1730\text{ cm}^{-1}$) aus, da durch die Translage an der Doppelbindung mit der Symmetriegruppe C_{2h} kein elektrisches Dipolmoment erzeugt wird. Das Laser-Ramanspektrum dagegen zeigt die typische Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} . Die Fluoratome in Position 7 unterliegen einer für CF_2 -Gruppen außergewöhnlich starken Tieffeldverschiebung ($\delta_7 = -69,58\text{ ppm}$, die Feinstruktur zeigt ein Doppeldublett (DD) mit $J_{5,7} = 8,9\text{ Hz}$ und $J_{6,7} = 20,8\text{ Hz}$).

Die Doppelbindung im Molekül ist chemisch angreifbar. In wäßrigen Lösungen wird bei erhöhter Temperatur Wasser nucleophil addiert. Kernresonanzspektroskopisch läßt sich zeigen, daß die Addition und nachfolgende Dehydrofluorierungsreaktionen zu einem unübersichtlichen komplizierten Substanzgemisch führen.

Mit dieser Verbindung wurde ein strukturell neuartiges anionisches Fluortensid hergestellt, das im Gegensatz zu den stark verzweigten Fluortensiden von H.C. FIELDING [3] im hydrophoben Molekülteil einen geradkettigen Perfluoralken-2-yl-Rest besitzt. In Abb. 2 ist die Oberflächenspannung σ einer wäßrigen Lösung in Form der σ -lgc-Isotherme dargestellt. Die Messungen wurden nach der Ringmethode durchgeführt [4]. Die kritische Mizellbildungskonzentration beträgt $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

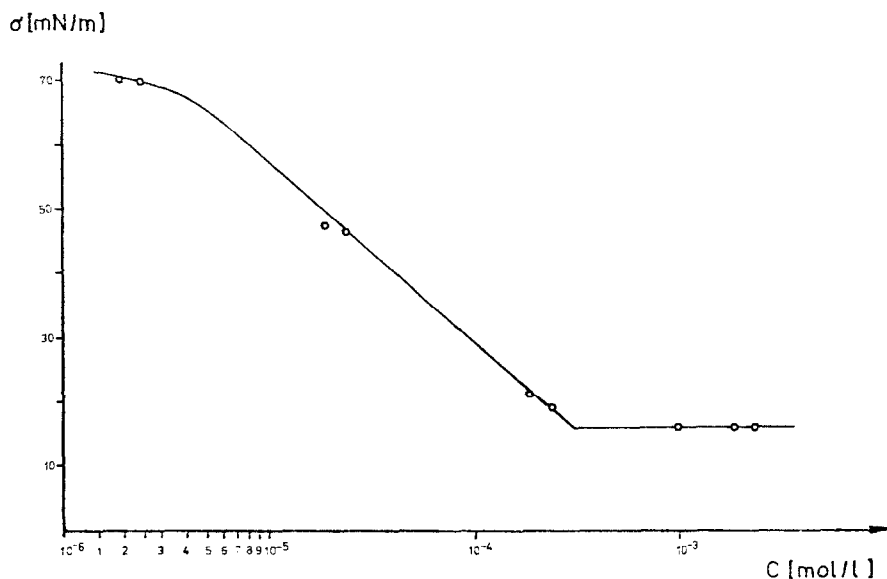


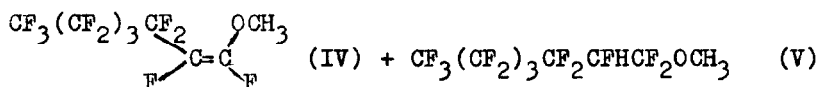
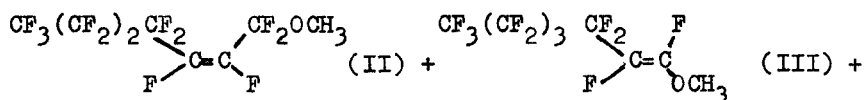
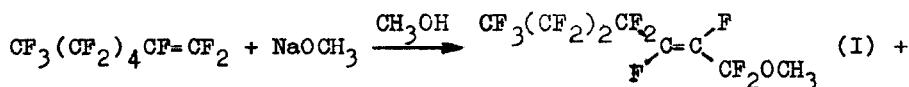
Abb. 2. Oberflächenspannungskurve einer wäßrigen F-Heptenyl-oxybenzenesulfonat-Lösung

Mit unsubstituierten aromatischen und aliphatischen Alkoholen reagiert F-Hept-1-en in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Nucleophilie des Substrats sowie der Basizität des intermediären Carbanions zu einer Reihe von Produkten. In einem protischen polaren Lösungsmittel wie Wasser entsteht bei der Reaktion mit Phenol in Gegenwart von Triethylamin als Proto-

nenakzeptor das Transisomer des F-Hept-2-enylphenylethers. Daneben findet im protischen System auch Addition zum 2H-F-Heptylphenylether statt, der u.a. durch die CFH-Gruppe ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert ist ($\delta = -210,5$ ppm, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz). Die quantitative Spektrenauswertung ergab, daß zu ungefähr 15 % das Vinylsubstitutionsprodukt mit der strukturbestimmenden Gruppierung $-\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFO}-\text{C}_6\text{H}_5$ sowohl in der cis-Form ($-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CFO}-\text{C}_6\text{H}_5$ -176,5 ppm, $=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ -86,6 ppm) wie auch in der trans-Form ($-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CFO}-\text{C}_6\text{H}_5$ Dublett -182,1 ppm; -183,4 ppm; $J_{\text{FF}} = 122,2$ Hz; $=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ Dublett im Multiplett -104,4 ppm; $J_{\text{FF}} = 125$ Hz) auftritt.

Die eng beieinanderliegenden Siedepunkte erschweren eine vollständige destillative Trennung der Reaktionsprodukte. Bei der Destillation im Vakuum fällt ein höhersiedender Anteil von ca. 15 % als Rückstand an, der einem Disubstitutionsprodukt zugeordnet werden muß. NMR-spektroskopisch sind in einem sehr komplexen Spektrum eine Anzahl von Signalen u.a. mit Multiplettstruktur im Bereich von -128 bis -146 ppm zu beobachten, die auf Disubstitution durch Phenolat am Kohlenstoffatom 2 des Allylderivats sowohl unter Bildung eines Additionsproduktes als auch des F-Hept-3-enyl-1,2-diphenylethers zurückzuführen sind.

Bei der Umsetzung von F-Hept-1-en mit Natriummethylat haben Shepard und Mitarb. [5] ausschliesslich 1-Methoxy-2-hydrofluorheptan erhalten. Im Gegensatz dazu finden wir bei dieser Reaktion ein Produktgemisch mit dem F-Hepten-2-yl- und F-Hepten-1-ylether neben dem gesättigten Ether und Disubstitutionsprodukten. Die Bildung der isomeren ungesättigten Ether aus dem Methoxy-Hydroheptan im Zuge einer Dehydrofluorierung vom E1cB-Typ ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht prinzipiell auszuschließen. Jedoch machen die Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der Umsetzungen von F-Hept-1-en mit Nucleophilen die Bildung der Allylderivate in einer 2-Schritt-Reaktion nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus über ein intermediäres Carbanion mehr wahrscheinlich [6].



Daneben treten Disubstitutionsprodukte auf, die im einzelnen nicht charakterisiert werden konnten.

Dirole, z.B. Triethylenglykol, ergeben mit F-Hept-1-en bei Ansätzen gleicher molarer Mengen unter alkalischen Bedingungen analoge Gemische mit vergleichbaren Konzentrationen der Reaktionsprodukte.

EXPERIMENTELLER TEIL

F-Hept-1-en wurde durch Decarboxylierung von Natrium-F-octanoat [7] in Ausbeuten über 90 % erhalten und durch Destillation (Sdp. 81 °C) mittels einer Drehbandkolonne von isomeren F-Heptenen abgetrennt.

Die ^{19}F -NMR-Untersuchungen wurden mit dem hochauflösenden Spektrometer PFT-100 der Fa. JEOL/Tokio bei 94,09 MHz mit der PFT-Technik durchgeführt. Die Datenerfassung und Verarbeitung erfolgte mit einem NICOLET-1085-Rechner. Als Sekundärstandard diente das Signal von Trifluoressigsäure in externer Kapillare. ($\delta(\text{CF}_3\text{COOH}) = -76,53$ ppm). Zur Signalzuordnung wurde die Homokopplungstechnik benutzt.

Herstellung von F-Hept-2-enyl-1-oxybenzensulfonat-Natrium

(a) 58 g F-Hept-1-en wurden mit 25 g Dinatriumphenolsulfonat in 200 ml wasserfreiem Dimethylformamid bei Temperaturen von 90 - 110 °C umgesetzt. Die Reaktion wurde wegen der Flüchtigkeit des F-Alkens in einem 0,5 l Autoklaven aus V2A-Stahl 3 Stunden unter Schütteln durchgeführt. Nach

Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigem, nicht umgesetzten F-Hept-1-en im Vakuum wurde in 85 %iger Ausbeute ein weißer kristalliner Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Aussalzen der wässrigen Lösung mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung und abschließender Extraktion des Niederschlages mit Isopropanol.
Elementaranalyse:

Berechnet	: F 46,9 %	S 6,09 %	Na 4,37 %
Gefunden	: F 46,0 %	S 6,16 %	Na 4,53 %

- (b) 12 g (55 m mol) Dinatriumphenolsulfonat wurden mit 25 g (71 m mol) F-Hept-1-en in 200 ml wasserfreiem Acetonitril in einem 500 ml-Dreihalskolben bei 60 - 70 °C unter Rückfluß (Intensivkühler!) und Rühren 3,5 Stunden gekocht. Nach Filtration und Abdestillieren von Acetonitril wurden 14,6 g (50 % der Theorie) eines weißen Feststoffes von F-Heptenylbenzensulfonat-Natrium, verunreinigt mit Natriumfluorid und unumgesetztem Dinatriumphenolsulfonat, erhalten.

Umsetzung von F-Hept-1-en und Phenol

- (a) 13 g F-Hept-1-en (37 m mol) wurden mit 3,6 g Phenol in Gegenwart von 3,8 g Triethylamin in 80 ml Wasser in einem 250 ml- Dreihalskolben mit Intensivkühler bei 60 °C 3 Stunden gerührt. Die organische Phase (12 g) wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 24 Torr destilliert. Im Siedebereich von 90 - 98 °C wurden 6,5 g der isomeren F-Alkenylphenylether und 1,4 g eines flüssigen höhersiedenden Rückstandes erhalten. Nach ^{19}F -NMR-Untersuchungen liegt der F-Hept-2-enyl-phenylether in der Transform mit ca. 45 % im Reaktionsgemisch vor (-81,5 ppm CF_3 ; -116 bis -126,3 ppm CF_2 ; -70,5 ppm, DD 22Hz und 8,1 Hz CF_2O ; -153,5 ppm, -157,9 ppm $J_{\text{AB}}=144$ Hz $\text{CF}=\text{CF}$).

- (b) Die analoge Reaktion im aprotischen Lösungsmittel Dimethylformamid ergibt 5,8 g Destillat und 2,1 g Rückstand. Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist gegenüber (a) wesentlich komplizierter und enthält einige nicht identifizierte Reaktionsprodukte. Der erhöhte Rückstand deutet auf eine verstärkte Disubstitution hin.

Reaktion von F-Hept-1-en mit Natriummethylat

Zu 30 mmol Natriummethylat in 100 ml Methanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 12 g F-Hept-1-en (34 mmol) zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde anschließend 1 Stunde bis 50 °C gerührt. Danach wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und die untere Phase (10,8 g) abgetrennt. Bei der Destillation fallen 5,5 g der isomeren ungesättigten Ether im Siedebereich von 95 - 108 °C und 2,9 g des Methoxyalkans bei 117 - 122 °C an.

^{19}F -NMR:

- (I) ca. 35 %, -81,4 ppm CF_3 ; -116,7 ppm bis -126,2 ppm CF_2 -Gruppen; -77,2 ppm DD 21,0 Hz, 9,5 Hz $\text{CF}_2\text{-O}$; -154,5 ppm, -159,6 ppm $J_{\text{AB}}=139$ Hz, trans- $\text{CF}=\text{CF}$
- (II) ca. 5 %, -157,3 ppm, Dublett $J_{\text{FF}}=40$ Hz, cis- $\text{CF}=\text{CF}$
- (III) ca. 10 %, a) -193,0 ppm, Dublett $J_{\text{FF}}=120$ Hz;
b) -110,3 ppm, Dublett $J_{\text{FF}}=120$ Hz,
trans- $\text{CF}_a=\text{CF}_b\text{-O}$
- (IV) ca. 5 % a) -184,9 ppm;
b) - 92,6 ppm breites Signal,
cis- $\text{CF}_a=\text{CF}_b\text{-O}$
- (V) ca. 45 % -211,9 ppm, $J_{\text{FH}}=58$ Hz CFH

Die Konzentrationen wurden aus den NMR-Spektren abgeschätzt.

LITERATUR

- 1 R.D. Chambers und R.H. Mobbs, *Advances in Fluorine Chemistry*, Butterworths, London 1965, Vol. 4, S.50
- 2 D.W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Academic Press, New York, 1967, S. 156
- 3 H.C. Fielding (ICI), *Brit. Pat.* 1 130 822 (1968)
- 4 K. Lunkenheimer und K.-D. Wantke, *Colloid and Polymer Sci.* 259 (1981) 354
- 5 R.A. Shepard, H. Lessoff, I.D. Domijan, D.B. Hilton und T.F. Finnegan, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 2011
- 6 Zur Veröffentlichung vorbereitet
- 7 J.D. La Zerte, L.J. Hals, T.S. Reid und G.H. Smith *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4525