

Preliminary Note

Zur thermischen Zersetzung von Fluorsulfonyldifluoracetylfluorid

Dieter Hass, Hagen Holfter, Martin Schönherr und Evelyn Zahm

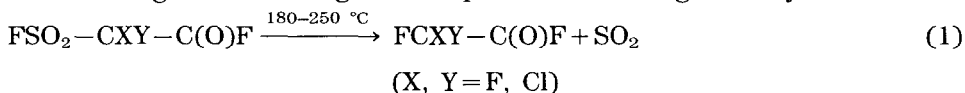
Institut für Anorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 0-1040 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 26. November 1991; akzeptiert den 26. März 1992)

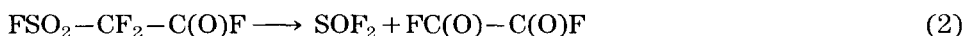
Abstract

The thermal instability of (fluorosulfonyl)difluoroacetyl fluoride in the presence of CsF and anhydrous HF has been demonstrated. In the presence of CsF $\text{CF}_2=\text{C}=\text{O}$ and SO_2F_2 are formed, whereas in the presence of anhydrous HF the reaction leads to formation of COF_2 , SO_2 and CF_3H . The mechanism of the decomposition is discussed.

Im Zusammenhang mit der Synthese von Fluorsulfonylfluorochloroacetylfluoriden untersuchten Sokolski und Knunyants [1] auch deren thermische Zersetzung. Bei 180–250 °C stellten sie als Hauptweg der Pyrolyse eine SO_2 -Eliminierung unter Bildung der entsprechenden Halogenoacetylfluoride fest:



Aus den Analysendaten der gefundenen Thermolyseprodukte von Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorid läßt sich jedoch auch eine Nebenreaktion für die Pyrolyse herleiten, die eine SOF_2 - anstelle der SO_2 -Eliminierung beinhaltet:



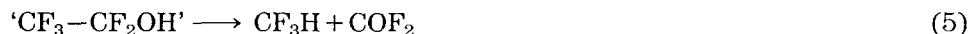
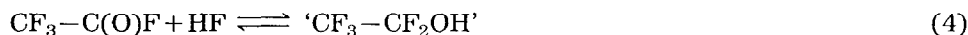
Während in [1] für die thermische Zersetzung von Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorid eine Temperatur von größer 250 °C angegeben wird, fanden wir, daß die Zersetzung beim Erhitzen in einem Autoklaven bereits bei 100 °C nach 15 h zu mehr als 50% erfolgt ist. Im Gegensatz zur Pyrolyse bei kurzzeitigem Erhitzen auf 250 °C in einem Strömungsrohr [1] nimmt bei der thermischen Zersetzung im Autoklaven bei 100 °C die Reaktion (2) stark zu und wird mit der SO_2 -Eliminierung gleichbedeutend. Unter diesen Bedin-

gungen wird jedoch kein Oxalylfluorid sondern nur dessen Thermolyseprodukte CO und COF₂ gefunden:



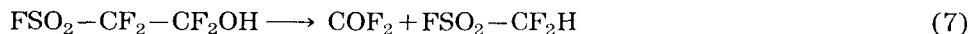
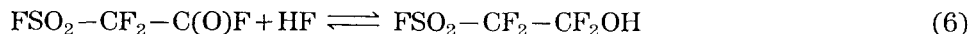
Wird die Thermolyse von Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorid unter sonst gleichen Bedingungen jedoch in Gegenwart eines Überschusses von wasserfreiem Fluorwasserstoff (*c.* 1:10) durchgeführt, so findet man als gasförmige Hauptzersetzungsprodukte SO₂, COF₂ und CF₃H, während CF₃C(O)F völlig fehlt und CO bzw. SOF₂ nur in Spuren nachgewiesen werden konnten.

Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, daß in Gegenwart von AHF die Pyrolyse überwiegend nach Gl. (1) abläuft und das dabei gebildete Trifluoroacetylfluorid mit HF zum Fluoralkohol weiterreagiert, der jedoch nicht stabil ist und zu COF₂ und CF₃H zerfällt:



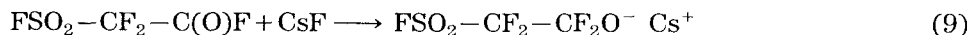
Die Überprüfung der Reaktionen nach Gl. (4) und Gl. (5) mit CF₃-C(O)F ergab jedoch, daß unter den gewählten Bedingungen CF₃-C(O)F stabil ist und nicht als Zwischenprodukt mit HF weiterreagiert. Damit bleibt als einzige Alternative, eine Reaktion des Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorids mit HF und die nachfolgende thermische Zersetzung des im Gleichgewicht gebildeten Fluorsulfonyltetrafluoroethanols unter SO₂- und COF₂-Eliminierung zu postulieren. Dabei sollte die COF₂-Eliminierung als erster Schritt ablaufen, denn eine SO₂-Eliminierung aus dem Fluorsulfonyltetrafluoroethanol würde zum Pentafluoroethanol führen, der unter HF-Abspaltung Trifluoroacetylfluorid ergeben sollte [vgl. dazu Gl. (4)].

Somit ergibt sich für die thermische Zersetzung von Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorid in Gegenwart eines Überschusses von AHF die nachstehende Reaktionsfolge:

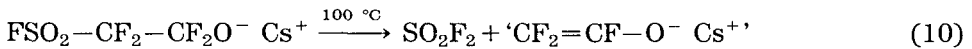


Die Instabilität des Fluorsulfonyltetrafluoroethanols wurde bereits von Bargigia *et al.* [2] bei der Hydrolyse des durch Anlagerung von CsF an das entsprechende Sulton erhaltenen Cäsiumalkoholats beobachtet. Die Autoren fanden dabei, den Bedingungen der wässrigen Hydrolyse entsprechend, eine CO₂-Entwicklung durch Hydrolyse des COF₂ und identifizierten das Fluorsulfonyldifluoromethan mit Hilfe seines ¹H-NMR-Spektrums.

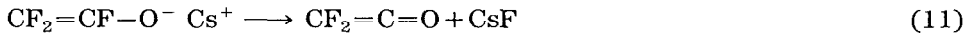
Eine wiederum andere thermische Zersetzung von Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorid findet in Gegenwart von CsF statt. Hier kann davon ausgegangen werden, daß sich in einem ersten Schritt das Cäsiumalkoholat bildet [3]:



Im Unterschied zum Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorid spaltet das so gebildete Fluorsulfonyltetrafluoroethanolatanion bei thermischer Belastung nunmehr Sulfurylfluorid ab:



Das dabei gebildete Cäsiumtrifluorovinylalkoholat stabilisiert sich unter diesen Bedingungen durch Abspaltung von Difluoroketen als reaktives Zwischenprodukt:

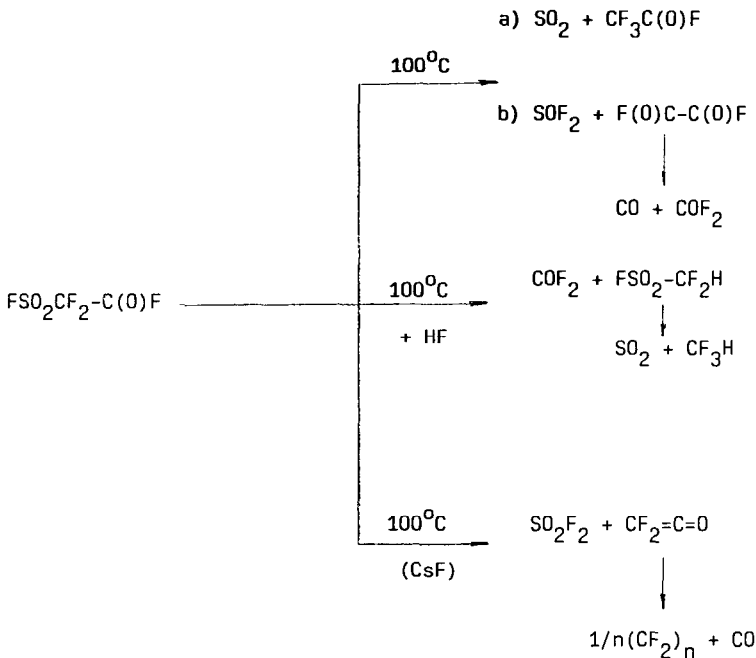


Das Difluoroketen zerfällt jedoch bei der Pyrolyse zu CF_2 und CO , wobei das Difluorocarbon polymerisiert. Dementsprechend wurden bei der Pyrolyse auch CO und ein polymeres Fluorkohlenwasserstoffprodukt mehrlartiger Konsistenz gefunden*.

Da bei der Pyrolyse im Autoklaven Sauerstoff nicht ausgeschlossen wurde, findet als Nebenreaktion auch die Reaktion des Difluoroketens mit Sauerstoff zu CO_2 und COF_2 statt:



Insgesamt ergibt sich damit für Fluorsulfonyldifluoroacetylfluorid folgendes Pyrolyseschema:



*Nach Einreichung der Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Storzer und DesMarteau [4], die die Ergebnisse der thermischen Zersetzung in Gegenwart von CsF am 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(fluorsulfonyl)-propanoyl Fluorid und KF voll bestätigt.

Die Untersuchungen wurden in einem Edelstahllautoklaven von 75 ml Volumen bei 100 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug bei allen Versuchen 15 Stunden und führte zu einem Pyrolysegrad von über 50% der jeweils eingesetzten Menge von 4,5 g Ausgangsverbindung. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte wurden mit Hilfe der IR-Spektroskopie in einer 10 cm Gasküvette mit KRS 5 Fenstern charakterisiert. Das Fluorpolymere $(CF_2)_n$ wurde in einem KBr-Preßling ebenfalls IR-spektroskopisch charakterisiert.

Da mit Gasküvetten aus Glas gearbeitet wurde, wurden bei allen Reaktionen, die COF_2 als Reaktionsprodukt liefern, stets auch SiF_4 und CO_2 als Folge einer Reaktion des COF_2 mit SiO_2 gefunden. Bei den Versuchen mit HF wurde überschüssiges HF vor der Messung durch Absorption an NaF entfernt.

Literatur

- 1 G. A. Sokolski und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 1655.
- 2 G. A. Bargigia, G. Caporiccio und M. Pianca, *J. Fluorine Chem.*, 19 (1982) 403.
- 3 L. F. Chen, J. Mohtasham und G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.*, 46 (1990) 921.
- 4 W. Storzer und D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4821.