

Zum Reaktionsverhalten funktionalisierter Fluorolefine[★]

D. Hass*, H. Holfter, U. Schröder

Fachbereich Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin 10115 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1993; akzeptiert den 6. November 1993)

Abstract

The reactions of functionalized fluoro-olefins, $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($\text{X} = -\text{SiMe}_3, -\text{SO}_2\text{OSiMe}_3$) and $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{X}$ ($\text{X} = -\text{OSiMe}_3, -\text{OSO}_2\text{OSiMe}_3$), with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2O , SO_3 and $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$, have been investigated. The influence of the trimethylsilyl group on the olefins changes their molecular properties; rather than an attack at the double bond fission of the C–Si or O–Si bond occurs in most of the reactions. With metal fluorides such as KF or CsF as reactants, formation of fluorotrimethylsilane was observed. However, only $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{X}$, where $\text{X} = -\text{OSiMe}_3$ or $-\text{OSO}_2\text{OSiMe}_3$, react with $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ by substitution at the C(O)F group. The reaction between SO_3 and $\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{OSiMe}_3$ yielded the new sultone $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CFCF}_2\text{OSO}_2$. The reaction behaviour of the starting functionalized fluoro-olefins is discussed.

Zusammenfassung

Die Reaktionen der funktionalisierten Fluorolefine $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($\text{X} = -\text{SiMe}_3, -\text{SO}_2\text{OSiMe}_3$) und $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{X}$ ($\text{X} = -\text{OSiMe}_3, -\text{OSO}_2\text{OSiMe}_3$) mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2O , SO_3 und $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ wurden untersucht. Der Einfluß der Trimethylsilylgruppe auf die Olefine verändert deren molekulare Eigenschaften derart, daß anstelle eines Angriffs der Doppelbindung in den meisten Reaktionen eine Spaltung der C–Si oder der O–Si Bindung erfolgt. Mit Metallfluoriden wie KF oder CsF als Reaktanten wurde die Bildung von Fluorotrimethylsilan beobachtet. $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{X}$, mit $\text{X} = -\text{OSiMe}_3$ oder $-\text{OSO}_2\text{OSiMe}_3$, reagiert mit $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ jedoch unter Substitution an der C(O)F Gruppe. Die Reaktion zwischen SO_3 und $\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{OSiMe}_3$ ergab das neue Sultone $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CFCF}_2\text{OSO}_2$. Das Reaktionsverhalten des funktionalisierten Ausgangsolefins wird diskutiert.

1. Einleitung

Funktionalisierte Polyfluorolefine haben seit ihrem Einzug in die industrielle Produktion eine Schlüsselstellung erlangt. So ist erst mit ihnen die Herstellung chemisch, wie thermisch stabiler permselektiver Ionenaustauschermembranen und säurestabiler Katalysatoren möglich geworden [1, 2].

Die Reaktivität dieser Verbindungen wird durch die Ambivalenz von Doppelbindung und funktioneller Gruppe geprägt. Zum einen bewirken elektronenziehende Substituenten eine Verarmung der Elektronendichte an der Doppelbindung, so daß eine nucleophile Addition in den Vordergrund rückt und die Reaktivität der Fluorolefine durch induktive, wie mesomere Effekte, durch Hyperkonjugation sowie durch sterische Ansprüche der einzelnen Substituenten beeinflusst wird [3]. Zum anderen kann der Einfluß der funktionellen Gruppe auf die Reaktivität so entscheidend sein, daß

nur an ihr ein Angriff zu verzeichnen ist und die Doppelbindung erhalten bleibt [4].

Ein typisches Beispiel, um den Unterschied zwischen Wasserstoffolefinen und Fluorolefinen zu verdeutlichen, ist die Addition von SO_3 . Während wasserstoffhaltige Olefine unter Feuererscheinungen mit SO_3 reagieren und man statt dessen die Quasi-Komplexe von SO_3 als Reagens bevorzugt, verhalten sich Fluorolefine gegenüber diesen inert und benötigen sogar moderate Temperaturen zur Reaktion mit reinem SO_3 , wobei als stabile Produkte β - und z.T. γ -Sultone isolierbar sind [5, 6]. In allen Fällen ist das Schwefelatom kovalent mit dem elektronegativeren Kohlenstoffatom verbunden [5–7]. Diese Reaktion verdeutlicht gleichzeitig die Sonderstellung von Fluorolefinen, wenn man zum Vergleich gemischte Fluor–Chlor-Olefine hinzuzieht. Bedingt durch den Abzug von Elektronendichte aus der Doppelbindung sollte der Kohlenstoff einer CF_2 -Gruppe gegenüber den übrigen Kohlenstoffatomen bei Substituenten mit schwächerem $-I$ Effekt eine größere Elektronendichte aufweisen. Folglich würde das Schwefel-

*Dedicated to the 60th birthday of Professor J.M. Shreeve.

*Autor für Korrespondenz.

atom des Schwefeltrioxides bevorzugt an der CF_2 -Gruppe angreifen. Eine Erniedrigung des Lewis-Basencharakters der Doppelbindung muß sich ebenfalls in der Reaktivität der Olefine widerspiegeln: Chlorolefine sollten Schwefeltrioxid leichter als Fluorolefine addieren. Hier wirkt jedoch der durch die Fluoratome hervorgerufene Resonanzeffekt durch Rückgabe von Elektronendichte an den sp^2 -Kohlenstoff einer Verarmung entgegen, so daß Elektrophile selektiv an die CFX- oder CX_2 -Gruppe ($\text{X} \neq \text{F}$) addiert werden und sich fluorierte Olefine gegenüber Chlorolefinen wesentlich reaktiver verhalten [5, 6, 8].

Vergleicht man die Reaktionen von SO_3 mit funktionalisierten Olefinen, wie $\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{F}$ und $\text{CF}_2=\text{CFSi}(\text{CH}_3)_3$, so wird bei ersterem eine Sultonbildung unter Erhalt der Fluorsulfonylgruppe beobachtet; beim letzteren erfolgt zunächst eine Insertion von SO_3 in die labile C–Si Bindung unter Erhalt der Doppelbindung [3, 4].

Alkoxy substituenten in α -Stellung zur Doppelbindung führen zu hochreaktiven Enolethern. Das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen wird durch Hyperkonjugation bestimmt und läßt durch die völlige Umpolung der Polarität an der Doppelbindung gänzlich andere Produkte erwarten [9–12]. Die stark erhöhte Reaktivität von Fluorenolethern bei der Reaktion mit SO_3 begründet sich durch Erhöhung der Nucleophilie der Doppelbindung [9].

Seit dem Bekanntwerden der leichten Zugänglichkeit von Fluoralkylsilanen durch Ruppert et al. [13] mehren sich in der letzten Zeit die Versuche, Fluoralkylgruppen und auch -vinylgruppen nucleophil auf verschiedenste Moleküle zu übertragen [14–16]. Daraus resultierte unser Interesse, das Reaktionsverhalten substituierter Olefine mit funktionellen Gruppen näher zu betrachten, um unter anderem Rückschlüsse auf den Erhalt der Doppelbindung einerseits und die Übertragungsmöglichkeit dieser auf andere Moleküle andererseits zu ziehen. Dabei wurde das Verhalten der Olefine gegenüber SO_3 , Alkohololyse, Hydrolyse und Verbindungen mit Carbonylgruppen getestet, sowie die Labilität der C–Si Bindung auf eine mögliche Übertragung der Vinylgruppe geprüft.

2. Ergebnisse und Diskussion

Für die folgenden Versuche kamen substituierte Trifluorethylene des Typs $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($\text{X} = -\text{SiMe}_3$ (**I**) [13], $-\text{SO}_2\text{OSiMe}_3$ (**II**) [4]) zum Einsatz. Bedingt durch die Instabilität wurde anstelle der Verbindung $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($\text{X} = -\text{OSiMe}_3$) der nächste stabile homologe Vertreter, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{X}$ ($\text{X} = -\text{OSiMe}_3$ (**VIII**) [9]) verwendet.

Bei der Umsetzung dieser silylierten Verbindungen zeigte sich, daß das Reaktionsverhalten hauptsächlich durch die Anwesenheit der Trimethylsilylgruppe geprägt war und in manchen Reaktionen unerwartete Resultate lieferte (Abb. 1).

Der durch die Fluoratome hervorgerufene Resonanzeffekt führt bei **I** zu einer Bindungsverfestigung der Si–C Bindung, so daß diese unter milden Bedingungen hydrolytisch nicht gespalten werden kann und **I** auch nicht silylierend auf Alkohole wirkt.

Bei einem Angriff des Elektrophils SO_3 an **I** wurde bei -20°C in Freon-113 zunächst unerwartet die Insertion zu **II** gegenüber einer für Fluorolefine üblichen Addition an die Doppelbindung unter Bildung von Sultonen beobachtet [4, 5]. Eine mögliche Ursache für den ungewöhnlichen Reaktionsverlauf scheint die thermodynamisch begünstigte Ausbildung einer Si–O Bindung gegenüber der durch die Fluoratome gefestigten Si–C Bindung zu sein.

Bei Reaktionen mit der Möglichkeit der Ausbildung von Si–F Bindungen sollte das Reaktionsgleichgewicht unter Freisetzung von Trimethylsilylfluorid zu Gunsten der Reaktionsprodukte verschoben werden.

Bei der Zugabe von KF zu **I** wird bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet, erhitzt man aber diese Mischung, so erfolgt unter Trimethylsilylfluoridabspaltung Polymerisation [18]. Die für Fluorolefine typische Bildung von Fluorcarbanionen unter Verwendung von KF oder CsF scheint auch hier abzulaufen, jedoch ist es nicht möglich, die Trifluorvinylgruppe auf elektrophile Verbindungen, wie SO_2XY , $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{X}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{F}$), $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ oder Hexafluorpropenoxid zu übertragen. Auch hier wird zwar die Bildung von Me_3SiF , jedoch kein Erhalt der Trifluorvinylgruppe beobachtet [19].

Bei Verbindung **II** muß mit Angriffen durch Nucleophile, wie Alkohole und Wasser zuerst an der Estergruppe unter Erhalt der Doppelbindung gerechnet werden. Bis auf die Reaktion von **II** mit SO_3 , welche zur Bildung eines neuen Sultons **V** führte, blieb der olefinische Anteil am Reaktionsgeschehen wie erwartet völlig inaktiv (Abb. 2).

Verbindung **II** reagiert mit KF und CsF unter Trimethylsilylfluoridabspaltung zum Trifluorvinylsulfonat **IV**. Eine Dimerisierung, wie sie bei $\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{F}$ mit Metallfluoriden beobachtet wurde [3], ist hier durch die Ausbildung einer ionischen Verbindung verhindert.

Einen ungewöhnlichen Reaktionsverlauf stellt der Umsatz von **II** mit $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ dar. Während Alkohole und Amine bevorzugt mit der wesentlich reaktiveren Carbonylgruppe reagieren, stellt diese Reaktion eine der wenigen Ausnahmen dar, daß bei gleichzeitigem Erhalt der Carbonylfunktion eine bevorzugte Reaktion an der Sulfonylfluoridgruppe unter Bildung eines Sulfonsäureanhydrides **VII** stattfindet. Die Pyrosulfuryl-

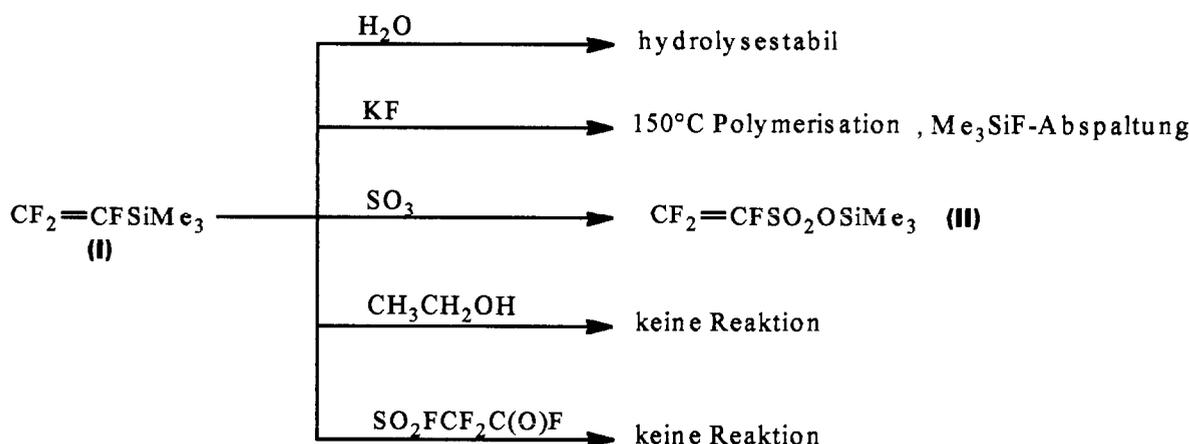


Abb. 1. Reaktionen des Trimethylsilyltrifluorethens.

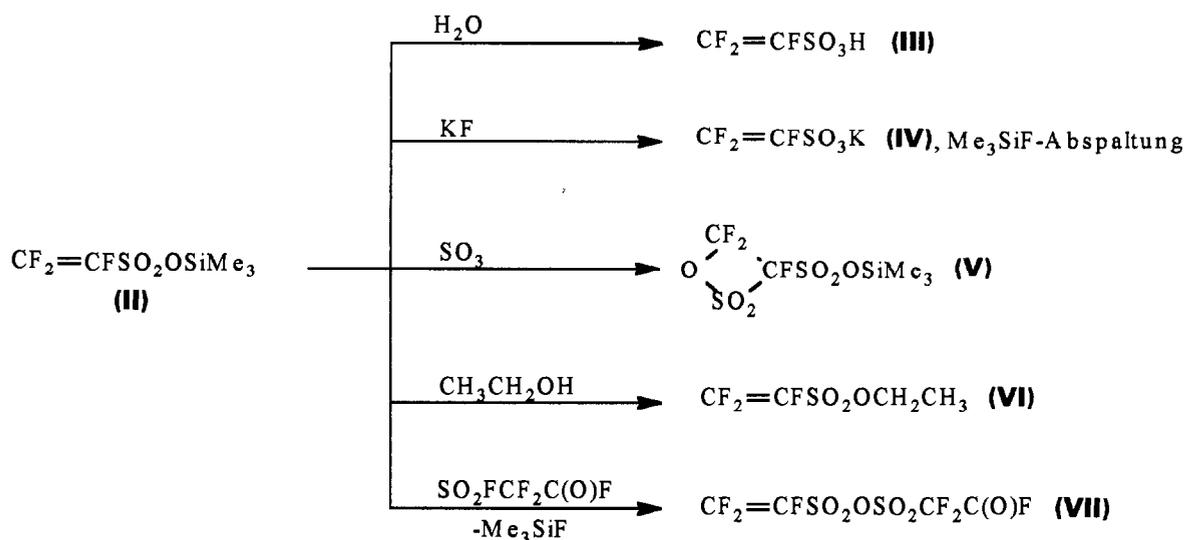


Abb. 2. Reaktionen des Trifluorvinylsulfonsäure-trimethylsilylesters.

gruppe ist relativ instabil und ergibt bei der Hydrolyse zwei Sulfonsäuregruppen.

Mit typischen Nucleophilen, wie Wasser und Ethanol reagiert der Sulfonsäureester II unter Freisetzung von Hexamethyldisiloxan zur Sulfonsäure III bzw. unter Umesterung zum Ethylester VI.

Ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten zeigen die Olefine VIII und IX. Die hier vorliegende mesomere Grenzstruktur führt zu einer Umkehr der Elektronendichteverteilung an der Doppelbindung. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte können sowohl in der Keto- wie auch in der Enolform auftreten [Gl. (1)] [9].



Wie aus Abb. 3 ersichtlich, wurde bei den Versuchen mit dem Enolether VIII Ketonbildungen nicht beobachtet. Verbindung VIII verhielt sich gegenüber Wasser

unter milden Bedingungen inert, reagierte jedoch mit Ethanol bei leichter Wärmezufuhr zu einem Acetal X.

Mit KF bzw. CsF fand auch hier, ähnlich wie bei I, eine Trimethylsilylfluorid-Abspaltung unter Ausbildung des Salzes statt. Trotz der energetisch günstigen Si-O Bindung insertierte SO_3 bei der Reaktion mit VIII in diese unter Bildung des Schwefelsäurediesters IX. Da diese Reaktion schon in der Kälte abläuft und der Diester sich in der Wärme zersetzt, war unter diesen Bedingungen eine Sulfonylbildung nicht zu erwarten. Der Versuch, den Diester destillativ zu reinigen, führte zu schwarzen, teerähnlichen Produkten, so daß eine weitere Umsetzung mit SO_3 nicht mehr möglich war.

Wie erhofft, wurde VIII durch $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C(O)F}$ unter Me_3SiF Abspaltung und gleichzeitigem Erhalt der Doppelbindung zu XI verestert. Eine anschließende Isomerisierung zu einem β -Diketon fand nicht statt.

Der Schwefelsäurediester IX zeigte wie der Sulfonsäureester II typische Estereigenschaften; so reagierte

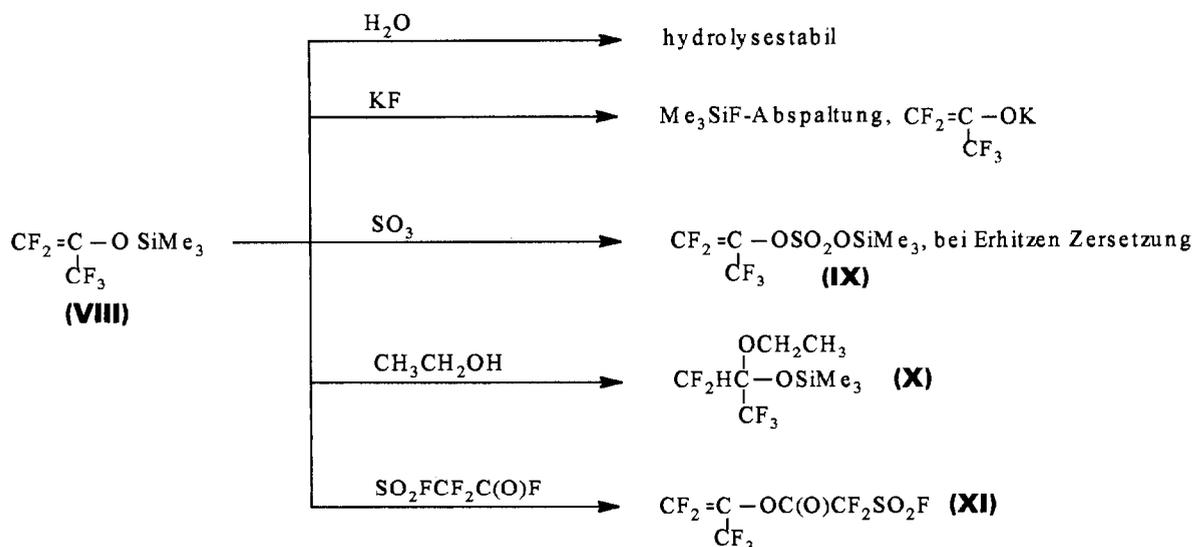


Abb. 3. Reaktionen des 2-Trifluormethyl-1,1-difluorotrimethylsilylolethers.

er heftig mit Wasser zum Schwefelsäuremonoester, welcher jedoch nicht temperaturbeständig ist und sich zur Ketosulfonsäure **XII** umlagert [9]. Bei der Umsetzung des Diesters **IX** mit Ethanol dominierten ebenfalls Umlagerungen, so daß der Ketosulfonsäureester **XIV** entstand [12] (Abb. 4).

Eine weitere Bestätigung für die Estereigenschaften von **IX** fand sich in der Reaktion mit $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$. Unter Me_3SiF -Freisetzung entstand ein gemischtes Säureanhydrid **XV**, wobei eine Umlagerung der Enol- zu einer Ketogruppe nicht stattfand.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die ausgewählten funktionalisierten Olefine durch die Anwesenheit der Trimethylsilylgruppe in ihrer Reaktivität so verändert worden sind, daß überwiegend nur die funktionelle Gruppe selektiv reagierte und eine Reaktion an der Doppelbindung zunächst nicht stattfand.

Somit sollte es leicht möglich sein, die Verbindungen **I**, **II**, **VIII** und **IX** als Synthone zur Übertragung von substituierten Trifluorvinylgruppen zu nutzen, da in diesen Fällen Reaktionen mit Verbindungen möglich sind, welche unter gleichen Bedingungen bevorzugt mit der Doppelbindung von unsubstituierten Olefinen reagieren würden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Geräte

Die IR-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Spektralphotometer 580B der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgten in kapillarer Schicht mit KBr Fenstern bzw. in einer 10 cm Gasküvette mit KBr Fenstern und Teflon-Spindelahn. Die Festkörper-IR Aufnahmen erfolgten in KBr-Preßlingen.

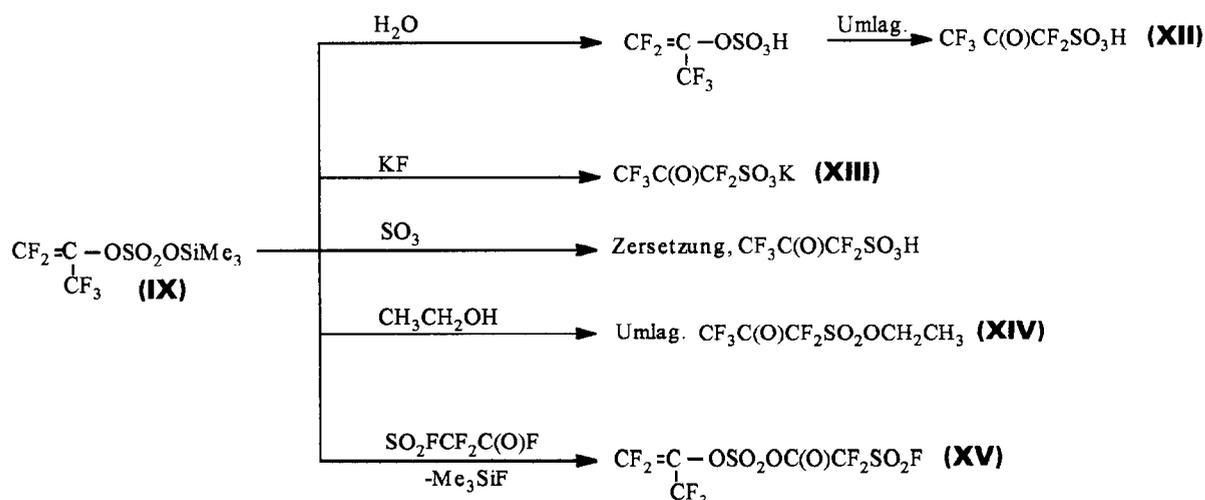


Abb. 4. Reaktionen des Perfluor-2-propenyltrimethylsilyl-schwefelsäurediesters.

Die ^1H und ^{19}F -NMR Untersuchungen wurden mit einem 80 MHz BS587 der Firma Tesla durchgeführt. Für den externen Standard diente CFCl_3 (F-11) und als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders aufgeführt, CDCl_3 verwendet. Die Kopplungskonstanten sind in Absolutbeträgen angegeben.

Die Massenspektren wurden als 70 eV Spektren mit einer Quelltemperatur von 250 °C mit einem GC-MS 9995A der Firma Hewlett Packard aufgenommen.

Die Elementaranalysen von C und S erfolgten mit einem Elemental Analyzer-240 der Firma Perkin-Elmer, organisch geb. Fluor wurde nach Schöninger bestimmt.

Leichtflüchtige Substanzen und Gase wurden in einer Glasvakuumlínie, ausgerüstet mit einem Edelstahlfeinmanometer und Teflonspindelhähnen transferiert und durch Tieftemperaturdestillation gereinigt.

3.2. Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden entsprechend nach den im Text zitierten Vorschriften hergestellt, oder nach den folgenden aufgeführten Methoden synthetisiert, oder unverändert nach Bezug von Heraeus, Merck bzw. PCR verwendet.

Ethanol wurde mit MgSO_4 vorgetrocknet und vor Verwendung frisch von Mg-Spänen abdestilliert. Diethylether wurde mit KOH vorgetrocknet und über Na-Draht aufbewahrt. SO_3 wurde durch Destillation von 65%-igem Oleum gewonnen und sofort weiterverarbeitet. KF bzw. CsF wurde im Trockenschrank bei 180 °C getrocknet. $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ wurde nach einer Vorschrift aus [20] hergestellt und nach Destillation verwendet. Die Verbindungen $\text{CF}_2=\text{CFSiMe}_3$ (I) und $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OSiMe}_3$ (VIII) wurden nach Literaturvorschriften [13] und [9] synthetisiert. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den Lit.-werten überein.

3.3. Umsetzung von I, II, VIII und IX mit SO_3

In einen Rundkolben, welcher mit einem Teflonspindelhahn und Magnetrührer versehen war, wurden 0,03 mol frisch destilliertes SO_3 in Freon-113 ($\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$) im Verh. 1:3 eingefüllt. Der Kolben wurde anschließend auf -196 °C gekühlt und nach dem Evakuieren mit 0,03 mol I, II, VIII oder IX versetzt. Nach langsamem Erwärmen unter ständigem Rühren wurde noch 15–30 min. gerührt, die flüchtigen Bestandteile abgesogen und IR-spektroskopisch untersucht. Es wurden nach der Destillation II und V erhalten. Verbindung IX zersetzt sich beim Destillieren zu einem schwarzbraunen, hochviskosen Öl. Eine weitere Umsetzung von IX mit SO_3 führte nur zu einer völligen Zersetzung von IX unter Bildung der Sulfonsäure XII [9, 12].

$\text{CF}_2^{\text{a,b}}=\text{CF}^{\text{c}}\text{SO}_2\text{OSiMe}_3$ (II) [4]: Kp., 48 °C/0,03 mmHg; Ausb., 72%. IR (KBr) (cm^{-1}): 2970 (w); 1759 (s); 1442 (s); 1391 (s); 1262 (vs); 1246 (vs); 1195 (vs);

1085 (s); 974 (s); 855 (vs); 769 (m); 613 (s). ^1H NMR δ : 0,43 (SiMe₃, s) ppm. ^{19}F NMR ϕ : -88,0 (a, dd); -95,1 (b, dd); -176,5 (c, dd) [$J_{\text{ab}}=34,4$ Hz, $J_{\text{ac}}=40,2$ Hz, $J_{\text{bc}}=116,5$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 235 [(M+1)⁺, 1,6]; 219 [(M-CH₃)⁺, 15,3]; 207 [(M-C₂H₄)⁺, 39,9]; 147 [(Me₃SiOSiMe₂)⁺, 100]; 93 [(Me₃SiF+1)⁺, 89,1]; 77 [(Me₂SiF)⁺, 82]; 75 [(CF₂C=CH)⁺, 51]; 73 [(Me₃Si)⁺, 95]; 65 [(SO₂+1)⁺, 91,2].

$\text{CF}_2^{\text{a,b}}=\text{C}(\text{CF}_3)^{\text{c}}\text{OSO}_2\text{SiMe}_3$ (IX): Zersetzt sich bei Destillation. IR (KBr) (cm^{-1}): 2976 (w); 1762 (s); 1423 (m); 1363 (vs); 1302 (vs); 1285 (vs); 1262 (vs); 1249–1227 (br vs); 1192 (s); 1188 (vs); 1143 (s); 1100 (s); 1064 (s); 1050 (s); 1035 (s); 1012 (vs); 936 (s); 901 (m); 856 (vs); 811 (s); 766 (m); 687 (m); 613 (m). ^1H NMR δ : 0,38 (SiMe₃, s) ppm. ^{19}F NMR ϕ : -65,3 (c, dd); -79,1 (a, dqu); -88,0 (b, dqu) [$J_{\text{ab}}=18,3$ Hz, $J_{\text{ac}}=9,2$ Hz, $J_{\text{bc}}=18,3$ Hz] ppm. MS (EI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 227 [(M-SiMe₃)⁺, 3,0]; 211 [(M-SiMe₃O)⁺, 1,0]; 147 [(Me₃SiOSiMe₂)⁺, (CF₂C(CF₃)O)⁺, 100]; 131 [(CF₂=C(CF₃))⁺, 2,3]; 81 [(CF₂=CF)⁺, 14,5]; 80 [(SO₃)⁺, 23,1]; 77 [(Me₂SiF)⁺, 11,5]; 73 [(Me₃Si)⁺, 19,5]; 69 [(CF₃)⁺, 6,9]; 64 [(SO₂)⁺, 26,1]; 48 [(SO)⁺, 35,8].

$\text{OCF}_2^{\text{a,b}}\text{CF}^{\text{c}}(\text{SO}_2\text{OSiMe}_3)\text{SO}_2$ (V): Kp., 123 °C/0,1 mmHg; Ausb., 65%. Bei zu starker Erwärmung erfolgt Abspaltung von SiMe₃F unter Ringschluß zum Sulfonsäureanhydrid. IR (KBr) (cm^{-1}): 2870 (w); 1762 (m); 1420 (s); 1383 (s); 1263–1195 (br vs); 1125 (s); 1090 (s); 1056 (s); 955 (s); 852 (vs); 770 (w); 762 (w); 605 (w). ^1H NMR δ : 0,41 (SiMe₃, s) ppm. ^{19}F NMR ϕ : -80,9 (a, dd); -87,0 (b, dd); -137,0 (c, d) [$J_{\text{ab}}=103,8$ Hz, $J_{\text{ac}}=6,1$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 219 [(M-MeSO₃)⁺, 10,7]; 162 [(OCF₂CF₂SO₂+1)⁺, 6,9]; 147 [(Me₃SiOSiMe₂)⁺, 4,3]; 142 [(CF₂=CFSO₃)⁺, 1,6]; 98 [(CF₃C(O)H)⁺, 17,5]; 83 [(SO₂F)⁺, 6,9]; 81 [(CF₂=CF)⁺, 43,7]; 80 [(SO₃)⁺, 24,2]; 78 [27]; 77 [(SiMe₂F)⁺, 45,5]; 73 [(SiMe₃)⁺, 28,1]; 65 [(SO₂+1)⁺, 95,1]; 64 [(SO₂)⁺, 37,2]; 48 [(SO)⁺, 100].

3.4. Reaktionen von I, II, VIII und IX mit Ethanol

In einem Rundkolben, welcher mit einem Teflonspindelhahn und Magnetrührer ausgestattet war, wurden 0,03 mol I, II, VIII oder IX vorgelegt, der Kolben auf -196 °C gekühlt und evakuiert. Anschließend wurden an der Vakuumanlage 0,03 mol frisch destilliertes Ethanol in den Kolben einkondensiert und dieser unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30 min. Rühren erfolgte ein weiteres, 30-minütiges Erwärmen des Kolbens auf ca. 50 °C. Die Verbindungen VI und X wurden abdestilliert und charakterisiert. Verbindung XIV zersetzt sich bei Erwärmung. Bei der Umsetzung von I mit Ethanol wurden beide Ausgangsstoffe unverändert wiedergefunden.

$\text{CF}_2^{\text{a,b}}=\text{CF}^{\text{c}}\text{SO}_2\text{OCH}_2^{\text{d}}\text{CH}_3^{\text{e}}$ (VI): Kp., 43 °C/8mmHg; Ausb., 89%. IR (KBr) (cm^{-1}): 2970 (m); 2956 (m); 1762 (vs); 1405 (vs); 1345 (s); 1227 (s); 1182 (vs); 1088 (m); 1000 (s); 935 (vs); 805 (m); 770 (m); 700 (m); 605 (s). ^1H NMR δ : 1,3 (CH_3 , tr); 4,3 (CH_2 , qu) [$J_{\text{de}}=7,2$ Hz] ppm. ^{19}F NMR ϕ : -85,0 (a, dd); -95,5 (b, dd); -177,4 (c, dd) [$J_{\text{ab}}=27,5$ Hz, $J_{\text{bc}}=119,0$ Hz, $J_{\text{ac}}=39,7$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 191 [(M+1)⁺, 1,6]; 161 [(CF₂=CFSO₃H)⁺, 5,0]; 145 [(CF₂=CFSO₂)⁺, 2,7]; 81 [(CF₂=CF)⁺, 11,8]; 80 [(SO₃)⁺10,0]; 69 [(CF₃)⁺, 10,3]; 64 [(SO₂)⁺, 100]; 48 [(SO)⁺, 64,0].

$\text{CF}_2\text{HC}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{OSiMe}_3$ (X): Kp., 89–95 °C; Ausb., ~60%. IR (KBr) (cm^{-1}): 2982 (m); 2940 (w); 2905 (w); 1376 (m); 1289 (s); 1263 (m); 1220 (sh); 1190 (vs); 1105 (s); 1048 (s); 982 (m); 880 (s); 843 (s); 737 (m); 684 (m). ^1H NMR δ : 0,20 (SiMe₃, s); 1,3 (CH₃, tr); 3,7 (CH₂, qu); 5,8 (CF₂H, tr) [$J_{\text{HH}}=6,9$ Hz] ppm. ^{19}F NMR ϕ : -80,3 (CF₃, dtr); -134,6 (CF₂H, dm) [$J_{\text{HF}}=44,9$ Hz, $J_{\text{FF}}=9,9$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 266 [(M+1)⁺, 6,6]; 251 [(M-CH₃)⁺, 5,6]; 221 [(CF₂=C(CF₃)OSiMe₃)⁺, 1,7]; 197 [(M-CF₃)⁺, 4,3]; 193 [(M-SiMe₃)⁺, 1,8]; 163 [(CF₂HC(CF₃)-OCH₃)⁺, 16,3]; 152 [(CF₂HC(O)SiMe₃+1)⁺, 28,3]; 151 [(CF₂HC(O)SiMe₃)⁺, 45,8]; 147 [(Me₃SiOSiMe₂)⁺, 28,0]; 135 [60]; 131 [(CF₂=CCF₃)⁺, 29,8]; 103 [27]; 101 [41,8]; 87 [34,8]; 85 [(CF₃O)⁺, 100]; 69 [(CF₃)⁺, 24,6].

$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (XIV): Ausb., ~60%. IR (KBr) (cm^{-1}): 2992 (m); 2920 (w); 1780 (s); 1405 (s); 1320–1170 (br vs); 1070–950 (br vs); 805 (br s); 756 (m). ^1H NMR δ : 1,4 (CH₃, tr); 4,6 (CH₂, qu) [$J_{\text{HH}}=7,4$ Hz] ppm. ^{19}F NMR ϕ : -75,2 (CF₃, tr); -107,8 (CF₂, qu) [$J_{\text{FF}}=8,1$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 203 [(CF₃C(O)CF₂SO)⁺, 2,3]; 187 [(M-CF₃)⁺, 1,5]; 147 [(CF₃C(O)CF₂)⁺, 6,3]; 97 [(CF₃C(O))⁺, 3,8]; 81 [(CF₃C)⁺, 7,1]; 69 [(CF₃)⁺, 18,1]; 64 [(SO₂)⁺, 53,7]; 48 [(SO)⁺, 37,1]; 45 [33,1]; 31 [(CF)⁺, 93,2]; 29 [(CH₃CH₂)⁺, 100].

3.5. Umsetzungen von I, II, VIII und IX mit $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$

In einem Rundkolben, welcher mit Magnetrührer und Teflonspindelhahn ausgerüstet war, wurden 0,03 mol an I, II, VIII oder IX mit katalytischen Mengen an CsF in 1 ml trockenem Acetonitril vorgelegt, der Kolben auf -196 °C gekühlt und evakuiert. Anschließend erfolgte das Aufkondensieren von $\text{SO}_2\text{FCF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ an der Vakuumanlage in den gekühlten Kolben. Unter ständigem Rühren wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht und das in allen Fällen entstandene Trimethylsilylfluorid Gas-IR-spektroskopisch vermessen. Verbindungen VII und XI wurden nach Destillation erhalten. Bei der Reaktion des Acetylfluorides mit IX färbte sich die Reaktionsmischung unter Zunahme der Viskosität dunkel. Die Ver-

bindung XV wurde durch Herauslösen mit Petrolether und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels gewonnen.

$\text{CF}_2^{\text{a,b}}=\text{CF}^{\text{c}}\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{CF}_2^{\text{d}}\text{C}(\text{O})\text{F}^{\text{e}}$ (VII): Kp., 40 °C/8 mmHg; Ausb., 53%. IR (KBr) (cm^{-1}): 1878 (s); 1750 (s); 1457 (s); 1410 (w); 1312 (m); 1278 (s); 1245 (vs); 1200 (s); 1127 (s); 1080 (s); 983 (m); 861 (w); 768 (s); 748 (s); 705 (m); 668 (m); 651 (m). ^{19}F NMR ϕ : 25,9 (e, tr); -76,1 (a, dd); -86,0 (b, dd); -102,1 (d, d); -176,0 (c, dd) [$J_{\text{ab}}=6,1$ Hz, $J_{\text{bc}}=119,0$ Hz, $J_{\text{ac}}=42,0$ Hz, $J_{\text{de}}=6,2$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 177 [(SO₃CF₂C(O)F)⁺, 1,3]; 162 [(CF₂=CFSO₃+1)⁺, (SO₂CF=CF₂)⁺, 1,4]; 145 [(CF₂=CFSO₂)⁺, 1,1]; 95 [20]; 81 [(CF₂=CF)⁺, 13,6]; 65 [(SO₂+1)⁺, 20]; 64 [(SO₂)⁺, 100]; 51 [(CF₂H)⁺, 97]; 48 [(SO)⁺, 46,1]; 47 [(C(O)F)⁺, 16,1].

$\text{CF}_2^{\text{a,b}}=\text{C}(\text{CF}_3)^{\text{c}}\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2^{\text{d}}\text{SO}_2\text{F}^{\text{e}}$ (XI): Kp., 40 °C/120 mmHg; Ausb., 47%. IR (KBr) (cm^{-1}): 2985 (m); 2945 (w); 1829 (s); 1778 (s); 1460 (vs); 1380 (vs); 1329 (s); 1288 (vs); 1240–1160 (br vs); 1120 (s); 1107 (s); 1055 (m); 1035 (vs); 896 (m); 855 (m); 813 (s); 737 (w); 687 (m). ^{19}F NMR ϕ : 42,5 (e, tr); -66,3 (c, dd); -78,0 (a, dqu); -88,3 (b, m); -103,8 (d, d) [$J_{\text{ab}}=19,9$ Hz, $J_{\text{ac}}=7,9$ Hz, $J_{\text{bc}}=19,7$ Hz, $J_{\text{de}}=4,9$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 309 [(M+1)⁺, 0,8]; 289 [(M-F)⁺, 1,1]; 239 [(M-CF₃)⁺, 1,6]; 225 [(M-SO₂F)⁺, 5,8]; 189 [(M-C₂F₅)⁺, 3,9]; 177 [(SO₂FCF₂C(O)O)⁺, 3,1]; 175 [(M-SO₂FCF₂)⁺, 4,2]; 161 [(SO₂FCF₂CO)⁺, 3,1]; 159 [(CF₂C(CF₃)OC)⁺, 5,2]; 147 [(CF₂=C(CF₃)OC(O))⁺, 10,2]; 133 [(SO₂FCF₂)⁺, 4,2]; 131 [(CF₂C(CF₃)O)⁺, 7,2]; 69 [(CF₃)⁺, 100]; 64 [(SO₂)⁺, 45,2]; 57 [56,4]; 50 [(CF₂)⁺, 53,1]; 48 [(SO)⁺, 30,5]; 45 [50,3]; 44 [(CO₂)⁺, 62,4]; 43 [55,4].

$\text{CF}_2^{\text{a,b}}=\text{C}(\text{CF}_3)^{\text{c}}\text{OSO}_2\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2^{\text{d}}\text{SO}_2\text{F}^{\text{e}}$ (XV): Ausb., 62%. IR (KBr) (cm^{-1}): 2983 (w); 1795 (s); 1770 (s); 1447 (vs); 1330 (m); 1257 (vs); 1230 (vs); 1197 (vs); 1160 (vs); 1121 (s); 1056 (s); 968 (m); 848 (vs); 800 (m); 761 (m). ^{19}F NMR ϕ : 40,8 (e, tr); -63,3 (c, dd); -76,2 (a, dqu); -81,6 (b, m); -103,8 (d, d) [$J_{\text{ab}}=19,7$ Hz, $J_{\text{ac}}=5,8$ Hz, $J_{\text{bc}}=19,1$ Hz, $J_{\text{de}}=6,1$ Hz] ppm.

3.6. Hydrolysereaktionen von I, II, VIII und IX

In einem Rundkolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler wurden 0,02 mol I, II, VIII oder IX vorgelegt und mit einer Pipette die äquivalente Menge an Wasser durch den Rückflußkühler dazugetropft. Da II und IX sehr heftig mit Wasser reagieren, ist es ratsam, ein Eisbad zur Kühlung zu verwenden. Das entstehende Hexamethyldisiloxan wurde im Vakuum abgezogen und mittels IR und NMR identifiziert. Die Sulfonsäuren III und XII [9] wurden mit P₄O₁₀ getrocknet und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Verbindungen I und VIII verhielten sich hydrolytisch stabil.

$\text{CF}_2^{\text{a,b}}=\text{CF}^{\text{c}}\text{SO}_3\text{H}$ (III) [4]: Ausb., 72%. ^1H NMR (CD₃CN) δ : 12,2 (H, s) ppm. ^{19}F NMR (CD₃CN) ϕ :

-94,9 (a, dd); -101,5 (b, dd); -176,3 (c, dd) [$J_{ab} = 58,2$ Hz, $J_{bc} = 118,6$ Hz, $J_{ac} = 38,5$ Hz] ppm. MS (CI)⁺ *m/e* [Spezies, %]: 163 [(M+1)⁺, 12,1]; 145 [(M+1-H₂O)⁺, 4,0]; 81 [(CF₂=CF)⁺, 100]; 65 [(SO₂+1)⁺, 99]; 64 [(SO₂)⁺, 98]; 63 [(CF₂=CH)⁺, 98]; 62 [91].

3.7. Umsetzungen von I, II, VIII und IX mit KF

In einem Rundkolben mit Magnetrührer und Teflonspindelventil wurden 0,03 mol fein-gepulvertes, trockenes KF vorgelegt, der Kolben evakuiert und I, II, VIII bzw. IX aufkondensiert oder durch den Teflonhahn eingesaugt. Nach ca. 1 h Rühren bei Raumtemperatur verdickte die flüssige Phase von II, VIII und IX vollständig, so daß ein weiteres Rühren nicht mehr möglich war. Die gasförmigen Produkte wurden Gas-IR spektroskopisch als Trimethylsilylfluorid identifiziert.

Das Vinylsilan I reagierte erst bei Temperaturen oberhalb 100 °C mit KF unter Freisetzung von Trimethylsilylfluorid zu einem Polymerisat. Die Ergebnisse der NMR Messungen von CF₂=C(CF₃)OK stimmen gut mit den Literaturangaben [9, 17] überein. Eine Zersetzung des Alkoholats trat erst nach mehreren Stunden auf.

CF₂^{a,b}=CF^cSO₃K (IV): Ausb., 97%. IR (KBr-Preßl.) (cm⁻¹): 1765 (vs); 1335 (vs); 1273 (vs); 1225 (vs); 1190 (s); 1105 (m); 1042 (vs sh); 706 (s); 634 (s); 602 (m); 587 (m); 543 (w); 515 (w). ¹⁹F NMR (CD₃CN) ϕ : -102,4 (a, dd); -106,5 (b, dd); -173,6 (c, dd) [$J_{ab} = 67,1$ Hz, $J_{ac} = 33,6$ Hz, $J_{bc} = 113,0$ Hz]. Element. anal.: Berechn. für C₂F₃O₃SK: C, 12,00; S, 16,02; F, 28,46%. Gefunden: C, 11,89; S, 16,25; F, 28,20%.

CF₃^aC(O)CF₂^bSO₃K (XIII): Ausb., 86%. IR (KBr-Preßl.) (cm⁻¹): 1725 (m); 1372 (s); 1280-1220 (vs br); 1205 (vs); 1162 (s); 1083 (s); 1052 (s); 1036 (m); 887 (m); 850 (m); 802 (vs); 745 (s); 685 (m); 665 (s); 585 (s). ¹⁹F NMR (CD₃CN) ϕ : -75,9 (a, tr); -114,3 (b,

qu) [$J_{ab} = 12,2$ Hz] ppm. Element. anal.: Berechn. für C₃F₅O₄SK: C, 13,54; F, 35,68; S, 12,04%. Gefunden: C, 13,49; F, 35,49; S, 12,15%.

Literatur

- 1 H. Ukihashi, M. Yamabe und H. Miyake, *Prog. Polym. Sci.*, **12** (1986) 229.
- 2 D.C. England, L. Solomon und C. G. Krespan, *J. Fluorine Chem.*, **3** (1973) 63.
- 3 F. Forohar, *Diss. Abs., Ord. Nr. 9 1150 49*, Clemson Univ., SC, USA, 1990.
- 4 H. Holfter, R.L. Kirchmeier und J.M. Shreeve, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 5 G.A. Sokolski und I.L. Knunjants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 1655.
- 6 J. Mohtasham und G.L. Gard, *Coord. Chem. Rev.*, **112** (1992) 47.
- 7 D.W. Roberts und D.L. Williams, *Tetrahedron*, **43** (1987) 1027.
- 8 B.E. Smart, *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3, VCH Publishers, New York., 1986, Chap. 4, p. 141.
- 9 R.A. Bekker, G.G. Melikjan, B.L. Djamkin und I.L. Knunjants, *Zh. Org. Khim.*, **11** (1975) 1600.
- 10 R.A. Bekker, G.G. Melikjan, B.L. Djamkin und I.L. Knunjants, *Zh. Org. Khim.*, **11** (1975) 1370.
- 11 Ch.-P. Qian und T. Nakai, *ACS Symp. Ser. No. 456*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1991, Chap. 6, p. 82.
- 12 C.G. Krespan, B.E. Smart und E.G. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 1214.
- 13 I. Ruppert, K. Schlich und W. Volbach, *Tetrahedron Lett.*, **25** (1984) 2195.
- 14 G.K. Surya Prakash, *Synthetic Fluorine Chemistry*, Wiley, New York, 1992, Chap. 4, p. 227.
- 15 V.A. Petrov, N.V. Sherchenko, V.V. Grinerskaya, Z.N. Parnes, V.V. Bardin, G.G. Furin, L.S. German und M.E. Vol'pin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **39** (1990) 2566.
- 16 P. Tarrant und W.H. Oliver, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 1143.
- 17 Ch.-P. Qian und T. Nakai, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1988) 4119.
- 18 T. Hiyama, K. Nishide und M. Obayashi, *Chem. Lett.*, (1984) 1765.
- 19 H. Holfter, unveröffentl. Ergebnisse.