



ELSEVIER

Journal of Fluorine Chemistry 79 (1996) 71–75

**JOURNAL OF
FLUORINE
CHEMISTRY**

Die elektrochemische Fluorierung von Alkansulfonamiden und Alkandisulfonamiden

P. Satori *, C. Jünger

Gerhard-Mercator-Universität–Gesamthochschule Duisburg, Fachbereich 6, Anorganische Chemie, Lotharstrasse 1, D-47057, Duisburg, Deutschland

Eingegangen den 20. Dezember 1995; akzeptiert 2. Mai 1996

Abstract

Alkane sulphonylamides and disulphonylamides are stable in anhydrous $(\text{HF})_x$ and undergo quantitative fission of S–N bonds during electrochemical fluorination. Besides NF_3 , the corresponding perfluoroalkane sulphonyl fluorides and disulphonyl fluorides are formed.

Zusammenfassung

Alkansulfonylamide und -disulfonylamide sind gegen wasserfreien Fluorwasserstoff beständig. Während der elektrochemischen Fluorierung erfolgt quantitative Spaltung der S–N-Bindungen. Neben NF_3 werden die korrespondierenden Perfluorsulfonylfluoride und -disulfonylfluoride gebildet.

Keywords: Electrochemical fluorination; Perfluoroalkane sulphonyl fluorides; Perfluoroalkanedisulphonyl fluorides; Nitrogen trifluoride; NMR spectroscopy

1. Einleitung

Bei der Untersuchung von binären Elektrolyten als Einsatzmedien für die Gewinnung von perfluorierten Verbindungen mit funktionellen Gruppen hat sich gezeigt, daß die N–S-Bindung in Sulfonylaminderivaten (I) wie Sulfamoylfluorid $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ quantitativ gespalten wird [1], während sie bei Perfluoralkansulfonamiden $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{R}_f$ (II) weitgehend erhalten bleibt [2].

Ob dies auf den stabilisierenden Einfluß einer R_f -Gruppe zurückzuführen ist, sollten nun die entsprechenden Untersuchungen an Alkansulfonamiden $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{R}$ (III) und Alkan-disulfonamiden (IV) zeigen.

In allen vier Fällen muß darauf hingewiesen werden, daß die Lösungen der Edukte in wasserfreiem Fluorwasserstoff zeitlich unbegrenzt ohne Zersetzung haltbar sind. Erst unter dem Einfluß der Elektrofluorierung tritt im Fall (I) eine quantitative Spaltung der N–S-Bindung ein, im Fall (II) kommt es zu Perfluorierungsreaktionen unter Erhalt der N–S-Bindung.

Während sich die Alkansulfonamide $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_2\text{NH}_2$ für alle Alkanmonosulfonsäuren mit $n = 1, 2, 3$ ohne Schwierigkeiten synthetisieren lassen, treten im Fall von Alkan- $\alpha\omega$ -disulfonamiden für Ethanderivate Schwierigkeiten auf, die

gewisse Abweichungen von den sonst allgemein gültigen Präparationsmethoden erfordern und gesondert erörtert werden sollen.

In jedem Fall aber sind die Edukte für die elektrochemische Fluorierung präparativ zugänglich.

2. Resultate und diskussion

Die elektrochemische Fluorierung der Alkansulfonsulfonamide führt zur quantitativen Spaltung der S–N-Bindung, es bildet sich die entsprechende Menge NF_3 und das Perfluoralkansulfonylfluorid.

Hierbei kommt es in absteigender Reihe vom Methansulfonamid zu den stellungsisomeren Propansulfonamiden zur Bildung des Perfluoralkansulfonylfluorids entsprechender Kettenlänge mit der bereits von anderen Edukten her zur bekannten Abnahme der Ausbeuten mit zunehmender Kettenlänge (Tabelle 1).

Dabei spiegelt die geringere Ausbeute beim Einsatz von 2-Propansulfonamid zusammen mit den wesentlich höheren Anteilen an Isomerisierungsprodukten die generell bekannte Schwierigkeit bei der Elektrofluorierung von länger-kettigen Verbindungen mit innenständigen funktionellen Gruppen wider.

* Autor für Korrespondenz.

Tabelle 1

(a) Ergebnisse der Elektrochemischen Perfluorierung von Alkansulfonamiden

	Methansulfonamid	Ethansulfonamid	1-Propansulfonamid	2-Propansulfonamid
Einwaage Alkansulfonamid (g)	25,0	26,0	25,2	25,0
Stromdurchsatz (%)	100,7	99,5	173,7	100,2
Ausbeute Perfluoralkansulfonylfluorid (g)	38,25	26,42	20,63	11,18
(%)	95,7	54,9	40,0	21,9
Stromausbeute Perfluoralkansulfonylfluorid in %	95,0	55,2	23,0	21,9
Sonstige Produkte (mol%) ^{a,b}	SO ₂ F ₂ ^b CF ₃ H ^b CH ₃ SO ₂ ^b	SO ₂ F ₂ ^b CF ₃ H ^b CF ₃ SO ₂ F ^b C ₂ H ₅ SO ₂ F: 3,1 C ₂ F ₆ : 2,1	SO ₂ F ₂ ^b CF ₃ H ^b CF ₃ SO ₂ F: 2,4 C ₂ F ₅ SO ₂ F: 4,3 C ₂ F ₆ : 3,1 1-C ₃ H ₇ SO ₂ F ^b C ₃ F ₈ : 2,8	SO ₂ F ₂ ^b CF ₃ H ^b CF ₃ SO ₂ F: 1,3 C ₂ F ₅ SO ₂ F: 1,8 C ₂ F ₆ : 0,7 1-C ₃ H ₇ SO ₂ F: 0,5 1-C ₃ F ₇ SO ₂ F: 30,3 2-C ₃ H ₇ SO ₂ F: 0,8 C ₃ F ₈
Elektrolysegase ^a	bei allen Elektrolysen treten auf:	H ₂ , CF ₄ , NF ₃ , O ₂ , N ₂ , SO ₂	SO ₂ F ₂ , CF ₃ SO ₂ F	

^a Anteil an der Gesamtstoffmenge des nach der Aufarbeitung verbliebenen org. Materials.^b In Spuren.(b) Analytische Daten der Perfluoralkansulfonylfluoride^a

Perfluoralkansulfonylfluorid	Molare Masse (g mol ⁻¹)	C (%)		S (%)		Siedepunkt in °C	
		ber.	gef.	ber.	gef.	gef.	[Lit.]
Perfluormethansulfonylfluorid	152,1	7,9	8,0	21,0	21,6	-21,5	-21,7 [10]
Perfluorethansulfonylfluorid	202,1	11,9	11,9	15,9	16,0	+7,5	+7,5 [11]
Perfluorpropan-1-sulfonylfluorid	252,1	14,3	14,4	12,7	13,0	+37,5	+38,0 [12]
Perfluorpropan-2-sulfonylfluorid	252,1	14,3	14,3	12,7	13,1	+37,0	+38,0 [13]

^a Aufgrund der gleichzeitigen Anwesenheit von Fluor und Sauerstoff in den Verbindungen mußte die Sauerstoffbestimmung unterbleiben.

Ebenso zeigt die gute Ausbeute bei 1-Propansulfonamid selbst bei überstöchiometrischem Stromdurchsatz die Stabilität der endständig substituierten Verbindung gegenüber Isomerisierungen und Spaltungsreaktionen. Die Elektrolysegase H₂ und NF₃ treten praktisch in dem Fluorierungsverlauf äquivalenten Mengen auf, die übrigen Produkte haben mehr oder weniger Spurencharakter und sind auf Spaltungsreaktionen bzw. vollständigem Abbau des eingesetzten Sulfonamids zurückzuführen.

Die Ausbeuten am jeweiligen Zielprodukt, dem Perfluoralkansulfonylfluorid, bewegen sich in der gleichen Größenordnung, wie sie von dem Einsatzmaterial Alkansulfonylfluorid erwartet werden und in der Literatur auch bekannt sind. Wegen der vielen, teilweise schwierig zu beurteilenden, Parameter der Elektrochemischen Fluorierung kann ein quantitativer Vergleich nur bei einem Serienversuch unter Nutzung einer Anlage über alle Reaktionen gezogen werden. Die präparativ in recht guten Ausbeuten zugänglichen Alkan-1,*n*-disulfonamide lassen sich bei Kettenlän-

gen ab 3 Kohlenstoffatomen problemlos in die Elektrofluorierung einsetzen. Ihre Lösungen in wasserfreiem Fluorwasserstoff sind bei etwa 0 °C über mehrere Tage unzersetzt haltbar und daher für die Elektrofluorierung geeignet. Die Elektrolysen verlaufen ruhig und problemlos; die Bildung von NF₃ steigt nach Elektrolysebeginn sehr rasch an und hält sich auf gleichmäßig hohem Niveau bis etwa zwei Drittel des Ladungsdurchsatzes eingesetzt worden sind (Tabelle 2).

Parallel dazu lassen sich nach beendeter Elektrolyse keine Alkandisulfonamide mehr, wohl aber noch nicht fluorierte Alkandisulfonyldifluoride im Zellinhalt nachweisen. Dies bedeutet also, daß die Spaltung der Schwefel–Stickstoff-Bindung des eingesetzten Sulfonamids und die anschließende Fluorierung am Stickstoff die ersten Reaktionssequenzen bei der elektrochemischen Fluorierung der Alkandisulfonamide darstellen. Auftreten und Bildungsintensität des Stickstofftrifluorids lassen sich durch intermittierenden Zusatz von Alkandisulfonamid reproduzieren.

Tabelle 2

(a) Ergebnisse der Elektrochemischen Perfluorierung von Alkandisulfonamiden

	Edukt		
	Propan-1,3-disulfonamid	Butan-1,4-disulfonamid	Pentan-1,5-disulfonamid
Einwaage Alkan-1, <i>n</i> -disulfonamid in g	42,5	40,2	40,9
Stromdurchsatz in %	100,4	101,6	102,0
Ausbeute FO ₂ S-(CF ₂) _{<i>n</i>} -SO ₂ F in g/%	14,22/21,5	26,22/38,5	8,87/12,0
mol% ^b	71,3	86,9	56,7
Stromausbeute FO ₂ S-(CF ₂) _{<i>n</i>} -SO ₂ F in %	21,4	37,9	11,8
Ausbeute NF ₃ in g/%	3,91/13,1	9,56/36,2	4,62/18,3
Stromausbeute NF ₃ in %	13,1	35,6	17,9
Elektrolysegasbestandteile ^a	in allen Fluorierungsläufen sind die folgenden Gase zu detektieren:		
Sonstige Produkte in mol% ^b	SOF ₂ : 1,0 SO ₂ F ₂ : 3,7 CF ₃ H ^c CF ₃ SO ₂ F: 4,7 C ₂ H ₅ SO ₂ F ^c C ₂ F ₅ SO ₂ F: 9,7 C ₃ F ₈ ^c C ₃ F ₇ SO ₂ F: 3,8 1,3-C ₃ H ₆ (SO ₂ F) ₂ : 5,8	SOF ₂ ^c SO ₂ F ₂ : 1,0 CF ₃ H ^c CF ₃ SO ₂ F: 1,5 C ₂ H ₅ SO ₂ F ^c C ₂ F ₅ SO ₂ F: 5,0 C ₃ F ₇ SO ₂ F: 1,8 C ₄ F ₁₀ ^c C ₄ F ₉ SO ₂ F: 2,3 1,4-C ₄ H ₈ (SO ₂ F) ₂ : 2,4	H ₂ , CF ₄ , NF ₃ , O ₂ , N ₂ , SO ₂ , SO ₂ F ₂ SOF ₂ : 1,9 SO ₂ F ₂ : 4,5 CF ₃ H ^c CF ₃ SO ₂ F: 1,8 C ₂ F ₅ SO ₂ F: 5,2 C ₃ F ₈ ^c C ₃ H ₇ SO ₂ F ^c C ₃ F ₇ SO ₂ F: 8,6 C ₄ F ₉ SO ₂ F: 5,1 C ₅ F ₁₂ ^c C ₅ H ₁₁ SO ₂ F: 0,4 C ₅ F ₁₁ SO ₂ F: 5,5 1,5-C ₅ H ₁₀ (SO ₂ F) ₂ : 10,3

^a Ermittelt durch Gaschromatographie.^b Anteil an der Gesamtstoffmenge, des nach der Aufarbeitung isolierten org. Materials.^c In Spuren.(b) Analytische Daten der Perfluoralkan-1,*n*-disulfonyldifluoride ^a

Perfluoralkan-1, <i>n</i> -disulfonyldifluorid	Molare Masse (g mol ⁻¹)	C (%)		S (%)		Siedepunkt in °C	
		ber.	gef.	ber.	gef.	gef.	[Lit.]
Perfluorpropan-1,3-disulfonyldifluorid	316,1	11,4	11,4	20,3	20,4	105,0	105,5 [14]
Perfluorbutan-1,4-disulfonyldifluorid	366,1	13,1	13,1	17,5	17,7	120,0	120,0 [14]
Perfluorpentan-1,5-disulfonyldifluorid	416,1	14,4	14,5	15,4	15,7	143,0	143,0 [14]

^a Aufgrund der gleichzeitigen Anwesenheit von Fluor und Sauerstoff in den Verbindungen mußte die Sauerstoffbestimmung unterbleiben.

Die als erster Schritt der Elektrolyse eintretende Spaltung der Schwefel–Stickstoff-Bindung wird auch dadurch weiter bewiesen, daß Perfluoralkansulfonamide oderdisulfonamide auch nicht spurenweise nachgewiesen werden konnten.

3. Experimentelles

3.1. Darstellung von Alkansulfonylamiden

Am besten bewährte sich die Kombination einzelner von Griffin und Hey [3] sowie von Asinger, Ebeneder und Böck [4] angegebener Verfahrensschritte in Form der Umsetzung von Alkansulfonylchloriden mit flüssigem Ammoniak

in Toluol bei –78 °C nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift.

In einem Dreihalskolben mit Kaliumhydroxid-Trockenrohr, Überkopfrührer und tiefkühlbarem Tropftrichter wird Alkansulfonylchlorid in Toluol (150 ml Toluol pro Mol Alkansulfonylchlorid) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt.

Innerhalb einer Stunde werden unter starkem Rühren pro Mol Alkansulfonylchlorid 80 ml über KOH getrocknetes flüssiges Ammoniak zugetropft und nach beendeter Zugabe noch eine Stunde bei –78 °C gerührt und dann innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren drei Stunden können der Überschuß an Ammoniak und das

Tabelle 3

(a) NMR-Daten der Perfluoralkansulfonylfluoride (δ , ppm; J , Hz)

$\delta(^{19}\text{F})$:	CF_3	SO_2F		
	-72,8	+37,7		
	d	q_4		
	J : 17,4	17,7		
$\delta(^{19}\text{F})$:	CF_3	CF_2	SO_2F	
	-80,7	-114,3	+44,1	
	d	d	m	
	4J : 6,9	5,7		
$\delta(^{19}\text{F})$:	CF_3	CF_2	CF_2	SO_2F
	-81,4	-125,5	-110,0	+45,5
	m	m	m	t
				J : 7,7
$\delta(^{19}\text{F})$:	CF_3	CF	SO_2F	CF_3
	-72,4	-167,5	+54,2	-72,4
	br.s	m	m	br.s

(b) NMR-Daten der Perfluoralkan-1, n -disulfonyldifluoride (δ ppm)

$\delta(^{19}\text{F})$:	FO_2S	CF_2	CF_2	CF_2	SO_2F		
	+47,0	-108,0	-119,0	-108,0	+47,0		
$\delta(^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\})$:		+114,7	+109,8	+114,7			
	FO_2S	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	SO_2F	
$\delta(^{19}\text{F})$:	+46,8	-108,2	-120,2	-120,2	-108,2	+46,8	
$\delta(^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\})$:		+114,7	+110,2	+110,2	+114,7		
	FO_2S	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	SO_2F
$\delta(^{19}\text{F})$:	+46,5	-108,1	-120,4	-121,5	-120,4	-108,1	+46,5
$\delta(^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\})$:		+114,8	+110,4	+109,9	+110,4	+114,8	

Lösungsmittel im Vakuum abgedampft werden. Das zurückbleibende Feststoffgemisch wird pro Mol mit 3×400 ml kaltem Aceton extrahiert und das unlösliche Ammoniumchlorid abgetrennt. Nach Einengen der Acetonlösung kristallisiert das Alkansulfonamid aus. Umkristallisation aus heißem Aceton darf nur unter kurzzeitigem Erhitzen erfolgen¹.

Alkansulfonylamid	Schmelzpunkt (°C)		Ausbeute (%)
	gef.	[Lit.]	
Methansulfonamid	91,5	92,0 [5]	85,0
Ethansulfonamid	61,5	62,0 [5]	78,2
1-Propansulfonamid	59,0	60,0 [6]	83,1
2-Propansulfonamid	65,0	66,0 [7]	79,7

Von allen Alkansulfonylamiden wurden gute Elementaranalysen erhalten.

3.2. Darstellung von Alkandisulfonylamiden

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Alkandisulfonyldichloride in Toluol ist hier der Umsetzung in Dichlormethan bei 25 °C mit gasförmigen Ammoniak der Vorzug zu geben.

Unter diesen Bedingungen kommt es auch nur in geringem Ausmaß zu den sonst prinzipiell möglichen Nebenreaktionen.

¹ Bei den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten wurde z.T. aus anderen Lösemitteln, z.B. Benzol, umkristallisiert.

Problematisch ist die mögliche Verstopfung des Gaseinleitungsrohres durch die gebildeten festen Reaktionsprodukte: In die gesättigte Lösung von Alkandisulfonyldichlorid in Dichlormethan wurde bei 25 °C unter Temperaturkontrolle und Rückfluß gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Während der Einleitung trat ein vorübergehender Temperaturanstieg um ca. 10 °C auf. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde durch ¹H-NMR-Untersuchung gewährleistet.

Nachdem keine Eduktssignale mehr erkennbar waren, wurde noch etwa 40 Minuten weiter gerührt und dann überschüssiges Ammoniak und Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Das zurückbleibende Feststoffgemisch wurde in heißem Methanol-Wasser 3 Vol: 1 Vol gelöst. Das gebildete Alkan-1,4-disulfonamid kristallisiert beim Abkühlen aus.

Alkandisulfonylamid	Schmelzpunkt (°C)		Ausbeute (%)
	gef.	[Lit.]	
Propan-1,3-disulfonylamid	172,0	173 [4]	71,0
Butan-1,4-disulfonylamid	182,5	183 [3]	75,8
Pentan-1,5-disulfonylamid	132,0	132,0	69,9

Von allen Alkandisulfonylamiden wurden gute Elementaranalysen erhalten.

3.3. Elektrolyseanordnung

Die verwendete Apparatur ist bereits in Lit. [9] beschrieben. Die Elektrolysen wurden im allgemeinen bei Zellspan-

nungen zwischen 4,5 und 5,5 V bei Stromdichten von 0,3 bis 0,6 A dm⁻² und einem Stromdurchgang von etwa 100% bis 105% der theoretisch notwendigen Menge durchgeführt.

Die Elektrolyseprodukte sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

3.4. Meßmethoden

Geräte: NMR-Spektroskopie ¹⁹F- und ¹H-Übersichtsspektren: Varian EM 360L mit 56,45/60,00 MHz; ¹⁹F-, ¹H-, ¹³C {¹H}-Spektren Bruker WP 80 Y mit 75,39/80, 13/21, 15 MHz; 10%ige Lösungen in CDCl₃ bei 35 °C Standard S 11 und TMS, Verschiebungen zu Hochfeld mit negativen Vorzeichen. Fluorwasserstoffhaltige Proben wurden in FEP Inlinern vermessen (Tabelle 3).

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie NW, der Chemischen Industrie,

Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- [1] P. Sartori und K.-D. Lattasch, *J. Fluorine Chem.*, **74** (1995) 137.
- [2] P. Sartori, N. Ignat'ev und S. Datsenko, *J. Fluorine Chem.*, in Druck.
- [3] J.H. Griffin und D.H. Hey, *J. Chem. Soc.* (1952) 3334.
- [4] F. Asinger, F. Ebeneder und E. Böck, *Ber Dtsch. Chem. Ges.*, **75** (1942) 40.
- [5] M. Pantlitschko und F. Salvenmoser, *Monatsh. Chem.*, **89** (1958) 285.
- [6] F. Koszowa, *Zh. Obshch. Khim.*, **23** (1953) 742.
- [7] A. Terent'ew und S. Gerschenowitsch, *Zh. Obshch. Khim.*, **23** (1953) 204.
- [8] G. Geiseler und R. Kuschnirs, *Chem. Ber.*, **91** (1958) 1512.
- [9] E. Hollitzer und P. Sartori, *Chem.-Ing.-Tech.*, **58** (1986) 31.
- [10] T. Gramstad und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1956) 173.
- [11] M. Schmeißer, P. Sartori und B. Lippsmeier, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 868.
- [12] E. Hollitzer, *Dissertation*, Duisburg, 1986.
- [13] R. J. Koshar, US Pat. 3 542 864, 1972.
- [14] R. Herkelmann, *Dissertation*, Duisburg, 1989.