

Journal of Organometallic Chemistry, 405 (1991) 179–182
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21337

Oligosiloxane mit funktionellen Gruppen

XI *. Zur Synthese von Siloxanyl- und Na-Sulfo-Propoxy- α, α, ω -trihydroperfluoralkanen

Georg Sonnek *, Christiane Rabe, Gerd Schmaucks

*Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie,
 Berlin O-1199 (Deutschland)*

Reinfried Kaden und Ingeburg Lehms

Chemiewerk Nünchritz, Dresden – Radebeul (Deutschland)

(Eingegangen den 24. August 1990)

Abstract

Several α, α, ω -trihydroperfluoroalkylallyl ethers (**2a–c**) have been prepared in excellent yields by phase transfer catalysis of α, α', ω -trihydroperfluoroalcohols and allyl chloride using 3-siloxanylpropylammonium halides as a catalyst. In the presence of a Pt-olefin complex the hydrosilylation of **2a–c** with H-siloxanes affords 3-siloxanylpropoxy- α, α', ω -trihydroperfluoroalkanes in high yields.

The reaction of **2a–c** with aqueous $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ solution gives anionic fluorosurfactants (**4c**) beginning with $n = 3$.

Zusammenfassung

α, α, ω -Trihydroperfluoralkyl-allylether (**2a–c**) werden durch Phasen-Transfer-Katalyse aus α, α, ω -Trihydroperfluoralkanolen und Allylchlorid unter Verwendung von 3-Siloxanylpropylammoniumhalogeniden als Katalysatoren hergestellt. **2a–c** lassen sich bevorzugt mit H-Siloxanen in Gegenwart eines Pt-Olefinkomplexes hydrosilylieren.

Die Reaktion von **2a–c** mit einer wäßrigen $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung führt ab $n = 3$ zu anionischen Fluortensiden.

Einführung

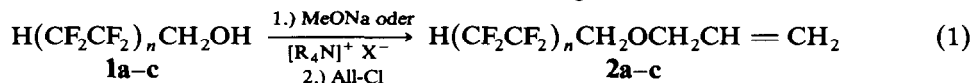
In dieser Arbeit interessierten wir uns für die Synthese von Siloxanyl-propoxy- α, α, ω -trihydroperfluoralkanen **3**. Dafür sollten α, α, ω -Trihydroperfluoralkyl-allylether **2** hergestellt und anschließend mit H-Siloxanen umgesetzt werden. Darüber

* X. Mitteilung siehe Ref. 1.

hinaus untersuchten wir die Reaktion von **2** mit NaHSO_3 zu 3-Natrium-sulfo-propoxy- α, α, ω -trihydroperfluoralkanen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Darstellung von α, α, ω -Trihydroperfluor-alkyl-allylethern **2a-c** erwies sich die Umsetzung von α, α, ω -Trihydroperfluoralkanolen und Allylchlorid in Gegenwart von Phasen-Transfer-Katalysatoren, wie Tetrabutylammoniumchlorid (TBACl) oder Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAH) und Natronlauge [2], der klassischen Williamson'schen Methode überlegen.



2a-c wurden bei Reaktionszeiten von 3 bis 8 Stunden in Ausbeuten von etwa 90% erhalten, während nach der klassischen Ethersynthese die Ausbeuten nicht über 65% lagen und Reaktionszeiten von 10 bis 15 Stunden benötigt wurden (Tab. 1).

Die höchsten Ausbeuten erzielte man beim Arbeiten unter Ultraschall. Als Phasen-Transfer-Katalysatoren eignen sich auch 3-Siloxanyl-propyl-ammonium-halogenide. Mit diesen Katalysatoren erhält man auch ohne Ultraschalleinwirkung Ausbeuten um 90%. Darüber hinaus erwies sich der Einsatz siloxanhaltiger Katalysatoren für die Weiterverarbeitung der fluorhaltigen Siloxane (**3a-c**) als auch für die Herstellung der Sulfonate (**4a-c**) hinsichtlich der Ausbeute als vorteilhaft.

Die Darstellung von 3-Siloxanyl-propoxy- α, α, ω -trihydroperfluoralkanen **3** wurde am Beispiel des Heptamethyltrisiloxans näher untersucht.

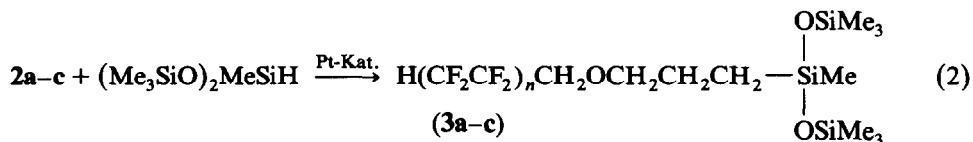


Tabelle 1

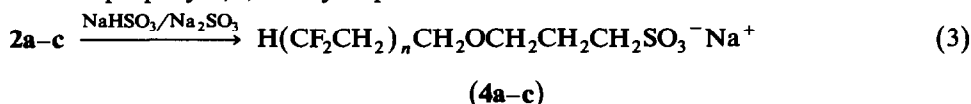
Darstellung von α, α, ω -Trihydroperfluoralkyl-allylethern **2a-c**, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}=\text{CH}_2$ (**2a**, $n = 1$; **2b**, $n = 2$; **2c**, $n = 3$) aus α, α, ω -Trihydroperfluoralkanolen **1a-c** und Allylchlorid

	Kp. (°C)	Williamson (%)	Phasen-Transfer-Reaktion			Zeit (h)
			Molverh. (1:All-Cl)	(%)	Katalysator (mol%)	
2a	92	57	1:9	91	$\text{Bu}_4\text{NCl-10}$; US ^c	10
			1:1,5	58	$\text{Bu}_4\text{NCl-3}$; US	8,5
			1:7	86	$\text{Bu}_4\text{NCl-10}$; –	8
			1:7	60	–; US	14
			1:8	87	Siloxan-Katalys. ^a	11
			1:8	90	Siloxan-Katalys. ^b	11
2b	133	60	1:9	83	Bu_4NCl ; US	8,5
			1:9	50	–; US	10
2c	169	65	1:10	67	Bu_4NHSO_4 ; –	6

^a $[(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si-pr-NMe}_2\text{-Pr}]^+ \text{Br}^-$. ^b $[(\text{M}_3\text{SiO})_2\text{MeSi-pr-NMe}_2\text{-Pr}]^+ \text{Br}^-$. ^c US = Ultraschall.

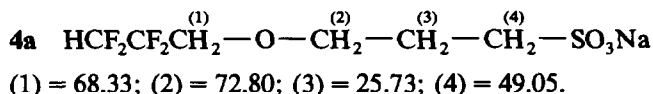
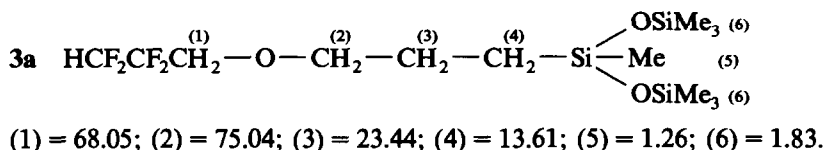
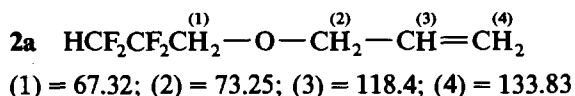
Die Hydrosilylierung von **2a–c** ist prinzipiell mit H-Trialkoxysilanen und H-Chlorsilanen in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure möglich [3]. Unter diesen Bedingungen beobachteten wir bei H-Siloxanen eine Reihe von Nebenprodukten, so daß die Ausbeuten weit unter 50% lagen. Durch Stabilisierung der Allylether **2** (z.B. Amine oder Radikalinhibitoren) sowie bei Verwendung eines chloridfreien Pt-Katalysators für die Hydrosilylierung (Karstedt) werden Ausbeuten von über 70% erreicht. Die Reaktion beginnt unter diesen Bedingungen innerhalb weniger Minuten bereits bei Raumtemperatur, wobei ein Temperatursprung bis auf 85°C erfolgen kann. Reaktionszeiten über 4 Stunden sind zu vermeiden.

α, α, ω -Trihydroperfluoralkyl-allylether (**3a–c**) reagieren mit einem $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Gemisch in Wasser bei einem pH-Wert von 7 bis 8 in Gegenwart eines Lösungsvermittlers, wie Alkohol oder Dioxan, in Ausbeuten bis zu 82% zu 3-Na-Sulfonatpropoxy- α, α, ω -trihydroperfluoralkanen **4a–c**.



Durch Zugabe von Peroxiden oder durch Einleiten von Luft in das Reaktionsgemisch verkürzen sich die Reaktionszeiten und erhöhen sich die Ausbeuten. Trotz der für elektrophile Additionsreaktionen charakteristischen langen Reaktionszeit entsteht nicht das Markovnikov-Produkt (2-Sulfonat) sondern das 1-Sulfonat. Die Sulfonate sind ab $n = 3$ (**4c**) stark grenzflächenaktiv. Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie lassen sich die Verbindungen **2** bis **4** eindeutig charakterisieren.

Am Beispiel für $n = 1$ wurden die folgenden Ergebnisse ermittelt:



Experimentelles

Darstellung von α, α, ω -Trihydroperfluoralkyl-allylethern (**2a–c**)

Williamson-Methode

0.189 mol der entsprechenden α, α, ω -Trihydroperfluoralkanole (**1a–c**) werden tropfenweise mit einer methanolischen Na-Methylatlösung (0.189 mol Natrium in 50 ml Methanol) versetzt. Unter ständigem Rühren und leichtem Erwärmen wird im Vakuum das Methanol abdestilliert. Dabei kristallisiert das Na-Alkoholat aus.

Anschließend wird das Reaktionsprodukt mit 0.189 mol Allylchlorid versetzt und unter Rühren und Rückfluß 8 bis 10 Stunden gekocht. Die Temperatur steigt dabei von ca. 50 auf 80 °C. Das sich bildende NaCl wird abfiltriert. Die Reinigung erfolgt durch Destillation (Ergebnisse: Tab. 1).

Phasen-Transfer-Katalyse. 13.8 mmol der entsprechenden α,α,ω -Trihydroperfluoralkanole (**1a–c**) werden in einem großen Überschuß von Allylchlorid (Molverhältnis 1 : 9) gemischt und mit 7.5 ml 50%iger Natronlauge sowie mit 5 bis 10 mol% eines Phasen-Transfer-Katalysators zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Reaktionsprodukt unter kräftigem Rühren bzw. unter Ultraschall 6 bis 12 Stunden lang bei 40 °C erwärmt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Lösung mit Methylenchlorid gewaschen. Beide organische Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet. Die Reinigung von **2a–c** erfolgt durch Destillation (Ergebnisse: Tab. 1).

Darstellung von 3-(Heptamethyltrisiloxan-3-yl)propoxy- α,α,ω -trihydroperfluoralkanen (3a–c)

34.9 mmol des entsprechenden α,α,ω -Trihydroperfluor-alkyl-allylethers (**2a–c**) werden mit $4.0 \cdot 10^{-4}$ mol Pt pro mol Allylether olefinmodifizierten Platinkatalysator (Karstedt) und 34.9 mmol Heptamethyltrisiloxan versetzt. Die Reaktion beginnt bei Raumtemperatur. Die Reaktionstemperatur steigt im Reaktionsgemisch innerhalb von 2 Minuten auf 60 bis 80 °C. Nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Anschließend wird bei dieser Temperatur 1 Stunde nachgerührt. Durch Destillation erfolgt die Reinigung der Reaktionsprodukte **3a–c**.

3a: Ausb. 76%, Kp: 118 °C/10 Torr; **3b:** Ausb. 68%, Kp.: 130 °C/10 Torr; **3c:** 70%, 105 °C/0.5 Torr.

Darstellung von 3-Natrium-sulfo-propoxy- α,α,ω -trihydroperfluoralkanen (4a–c)

75.6 mmol des entsprechenden α,α,ω -Trihydroperfluor-alkyl-allylethers (**2a–c**), 75.6 mmol NaHSO₃ in 30 ml H₂O, 37.7 mmol Na₂SO₃ in 15 ml H₂O und 110 ml Ethanol werden kräftig gerührt. Dabei wird langsam durch das Reaktionsgemisch 5 bis 10 Stunden lang Luft geleitet. 10 mol% (NH₄)₂S₂O₈ als Katalysator und das Arbeiten unter Ultraschall erhöhen die Ausbeuten und verkürzen die Reaktionszeiten. Danach wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingengt und mit absolut. Ethylalkohol extrahiert. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

4a: Ausb. 50%; CMC: $3.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $\sigma = 40$ mN/m. **4b:** Ausb. 60%; CMC: $7.4 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $\sigma = 25$ mN/m. **4c:** Ausb. 82%; CMC: $5.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $\sigma = 22.8$ mN/m.

¹³C-NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem 80 MHz-Gerät des Typs Varian CFT 20 angefertigt. Als Lösungsmittel diente Benzen-*d*₆.

Dank. Wir danken Herrn Dr. E. Gründemann für die Anfertigung von NMR-Spektren, und Frau G. Müller für die sorgfältige Durchführung von Versuchen.

Literatur

- 1 G. Sonnek, H. Jancke, S. Pasykiewicz, W. Ziemkowska, J. Organomet. Chem., 389 (1990) 289.
- 2 B. Boutevin, B. Youssef, S. Boileon, A.M. Gornault, J. Fluorine Chem., 35 (1987) 399.
- 3 B. Boutevin, Y. Pietrasanta, B. Youssef, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 57.