

- [15] A. C. Pipkin u. J. H. Gibbs, *Biopolymers* 4, 3 (1966).  
 [16] M. E. Craig u. D. M. Crothers, *Biopolymers* 6, 385 (1968).  
 [17] A. Silberberg u. R. Simha, *Biopolymers* 6, 479 (1968).  
 [18] G. Schwarz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 40 (1971).  
 [19] G. Schwarz, *J. Theor. Biol.*, im Druck.  
 [20] K. Bergmann, M. Eigen u. L. DeMaeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 819 (1963).  
 [21] T. K. Saksena, B. Michels u. R. Zana, *J. Chim. Phys.* 65, 597 (1968).  
 [22] H. Noguchi u. J. T. Yang, *Biopolymers* 1, 359 (1963).  
 [23] G. G. Hammes u. P. B. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1862 (1969).  
 [24] G. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 71, 4021 (1967).  
 [25] G. Schwarz u. J. Seelig, *Biopolymers* 6, 1263 (1968).  
 [26] A. Wada, *Chem. Phys. Lett.* 8, 211 (1971).  
 [27] E. M. Bradbury, C. Crane-Robinson, H. Goldman u. H. W. E. Rattle, *Nature* 217, 812 (1968).  
 [28] J. A. Ferretti u. L. Paolillo, *Biopolymers* 7, 155 (1969).  
 [29] R. Ullmann, *Biopolymers* 9, 471 (1970).  
 [30] J. A. Ferretti, B. W. Ninham u. V. A. Parsegian, *Macromolecule* 3, 34 (1970).  
 [31] D. Winklmair, J. Engel u. V. Ganser, *Biopolymers* 10, 721 (1971).  
 [32] J. Engel, *Biopolymers* 4, 945 (1966).  
 [33] J. Engel, *Proceedings of the Symposium on Peptide Chemistry 1969*, North-Holland Co., im Druck.  
 [34] R. C. Neumann, Jr. u. V. Jonas, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1970 (1968).  
 [35] K.-J. Dahlquist, S. Forsén u. T. Alm, *Acta Chem. Scand.*, im Druck.  
 [36] P. A. Temussi, T. Tancredi u. F. Quadrifoglio, *J. Phys. Chem.* 73, 4227 (1969).  
 [37] T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 691 (1961).  
 [38] T. Miyazawa in *M. A. Stahlmann: Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins*. Wisconsin Press, Madison 1962, S. 201.  
 [39] D. Pörschke, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1966, und Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1968.  
 [40] D. Pörschke u. M. Eigen, *J. Mol. Biol.* 62, 316 (1971).  
 [41] M. Eigen u. D. Pörschke, *J. Mol. Biol.* 53, 123 (1970).  
 [42] M. Eigen, Vortrag auf der Tagung Biochemische Analytik, München 1970.  
 [43] M. Eigen, *Nobelsymposium 1967*.  
 [44] D. M. Crothers, *J. Mol. Biol.* 9, 712 (1964).  
 [45] H. C. Spatz u. D. M. Crothers, *J. Mol. Biol.* 42, 196 (1969).  
 [46] R. Lumry, R. Bilton u. J. F. Brandts, *Biopolymers* 4, 917 (1966).  
 [47] F. Pohl, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

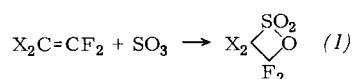
## Fluorhaltige $\beta$ -Sultone

Von I. L. Knunjanz und G. A. Sokolski<sup>[\*]</sup>

Fluorhaltige  $\beta$ -Sultone entstehen durch Anlagerung von Schwefeltrioxid an fluorhaltige Olefine. Besonders gut untersucht wurde das Tetrafluoräthan-sulton. Charakteristisch für derartige Verbindungen ist ihre Neigung zur Ringöffnung, bei der sich z. B. Derivate der  $\alpha$ -Sulfocarbonsäuren, der Sulfonsäuren, der Carbonsäuren sowie der Schwefelsäure bilden können. Präparativ besonders wertvoll sind solche fluorhaltigen Verbindungen mit einem  $\alpha$ -Wasserstoffatom.

### 1. Einleitung

Sultone nennt man innere Ester der Hydroxyalkansulfosäuren; man kann sie als schwefelhaltige Analoga der Lactone betrachten. Ähnlich den Lactonen sind  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -Sultone und viele andere derartige cyclische Sulfonate möglich. Bei den unsubstituierten Verbindungen sind die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Sultone mit penta- bzw. hexacyclischem Ring am beständigsten. Unsubstituierte  $\beta$ -Sultone zersetzen sich äußerst leicht und konnten noch nicht isoliert werden. Im



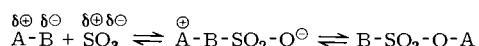
Gegensatz dazu sind die fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone vom Typ (1), die sich durch Anlagerung von Schwefeltrioxid an Polyfluorolefine bilden, verhältnismäßig beständig. Diese

Bildungsreaktion wurde an zahlreichen Beispielen gut erforscht. Ferner ist eine Synthese über intermediäre Sulfene beschrieben worden<sup>[1a]</sup>.

### 2. Synthese der $\beta$ -Sultone

Die Möglichkeit der Umsetzung von Olefinen mit Schwefeltrioxid wurde schon zu Anfang des 19. Jahrhunderts am Beispiel der Reaktion von Schwefeltrioxid mit Äthylen gezeigt<sup>[1b, 2]</sup>. Danach wurde diese Reaktion auf eine große Anzahl substituierter Äthylene<sup>[3-6]</sup>, auf einige Chlorolefine<sup>[7-11]</sup> und in den letzten Jahren auch auf Fluorolefine<sup>[12-18]</sup> ausgedehnt.

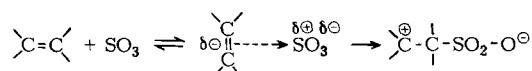
Die Reaktionen von Schwefeltrioxid mit polaren Reagentien des Typs A—B lassen sich durch eine Reihe von Gleichgewichten beschreiben.



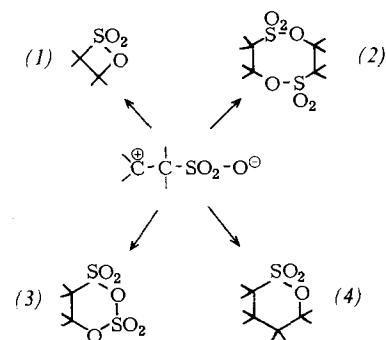
Der Anfangsschritt bei der Reaktion von Schwefeltrioxid mit Olefinen ist der elektrophile Angriff des Schwefeltrio-

[\*] Prof. Dr. I. L. Knunjanz und Dr. G. A. Sokolski  
 Institut für Organoelement-Verbindungen  
 der Akademie der Wissenschaften der UdSSR  
 Moskau W 312, Ul. Wawilowa 28

oxids an der Doppelbindung<sup>[6, 19, 20]</sup>. Der intermediäre  $\pi$ -Komplex isomerisiert zu einem Zwitterion, in dem das Schwefelatom kovalent mit dem Kohlenstoffatom erhöhter Elektronendichte verbunden ist.



Die weitere Umsetzung des Zwitterions wird durch die Eigenschaften des Ausgangsolefins und die Reaktionsbedingungen bestimmt. Neben den  $\beta$ -Sultonen (1) können in Einzelfällen die Octa- bzw. Hexacyclen (2) und (3) mit jeweils zwei  $\text{---SO}_2\text{---O}$ -Gruppierungen sowie die  $\delta$ -Sultone (4) entstehen.



Bei unsubstituierten Olefinen geht die Anlagerung von Schwefeltrioxid äußerst leicht vonstatten und wird von einer so großen Wärmeabgabe begleitet, daß es sehr schwer ist, die Primäraddukte abzufangen. Deshalb ist es nötig, die Fähigkeit des Schwefeltrioxids zur Elektronenaufnahme zu verringern. Das erreicht man durch Verwendung von Schwefeltrioxid in Form seiner Quasi-Komplexe, zum Beispiel mit Dioxan (Suter-Bordwell-Methode) oder mit Pyridin (Terentjew-Methode).

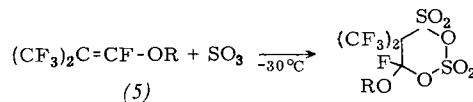
Durch Substitution des Olefins mit elektronenanziehenden Atomen oder Gruppen wird seine Fähigkeit zur Anlagerung von Schwefeltrioxid vermindert. Während sich Äthylen<sup>[21]</sup> und Vinylchlorid<sup>[10]</sup> selbst mit Pyridin-Schwefeltrioxid umsetzen, gelingt dies bei Dichlor-, Trichlor- und Tetrachloräthylen nur mit freiem Schwefeltrioxid. 1,2-Dichloräthylen reagiert auch bei Raumtemperatur exotherm<sup>[9]</sup>, Trichloräthylen<sup>[8, 11]</sup> und besonders Tetrachloräthylen setzen sich dagegen nur beim Erhitzen um<sup>[7, 22]</sup>. In allen diesen Fällen bilden sich Folgeprodukte der  $\beta$ -Sultone.

In der Reihe der Perhalogenolefine beobachtet man beim Übergang von Chlor- zu Fluorverbindungen das Umgekehrte: Fluorolefine setzen sich leichter als ihre chlorhaltigen Analoga mit Schwefeltrioxid um. So reagieren Tetrachloräthylen und Fluortrichloräthylen mit Schwefeltrioxid bei 180–200 bzw. 160–180°C<sup>[22]</sup>, symmetrisches und unsymmetrisches Disfluoridichloräthylen schon bei 80°C<sup>[12, 15, 18]</sup> und Tetrafluoräthylen bei 40–50°C<sup>[17]</sup>.

Im folgenden sind die optimalen Temperaturen für die Reaktion einiger Fluoräthylen mit Schwefeltrioxid zusammengestellt.

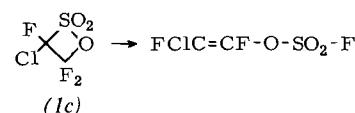
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\text{FHC}=\text{CF}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$
40–50°C	20–30°C	0°C	–30°C

Schließlich aktiviert eine Alkoxygruppe in einem Fluorolefin das Molekül so stark, daß einige dieser Verbindungen vom Typ (5) mit Schwefeltrioxid sogar noch bei –30°C zu reagieren vermögen<sup>[23]</sup>.



Bei der Umsetzung von Polyfluorolefinen wurden entsprechend die  $\beta$ -Sultone oder Verbindungen vom Typ (3) erhalten (Tabelle 1). Bei Vinylfluorid<sup>[18]</sup> und Fluortrichloräthylen<sup>[22]</sup> gelang es nicht, die sehr unbeständigen Primäraddukte zu isolieren. Bei Tetrafluoräthylen bildet sich außer dem  $\beta$ -Sulton (1f) und dem Hexacyclus (3b) der Octacyclus (2a)<sup>[24]</sup>; daß das Tetrafluoräthan-sulton (1f) von Tetrafluor-1,3,2-dioxathiolan-2-oxid begleitet wird<sup>[15, 18]</sup>, konnten wir nicht bestätigen. Dieses cyclische Glykolsulfat wurde nicht isoliert, sondern nur postuliert, um die Ergebnisse der Alkalihydrolyse von (1f) und die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren seiner Hydrolyseprodukte zu erklären. Später wurde festgestellt<sup>[29]</sup>, daß die beobachteten Abweichungen eine Folge der Isomerisierung des  $\beta$ -Sultons (1f) zum Alkenylfluorosulfat sind (s. Abschnitt 3). Analog muß man wohl die unbestätigte Mitteilung<sup>[15, 18]</sup> erklären, daß bei der Umsetzung von Chlortrifluoräthylen mit Schwefeltrioxid ein Gemisch zweier  $\beta$ -Sultone entsteht. Man darf annehmen, daß sich auch in diesem Fall nur das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Sulton (1c) bildet, das zum Alkenylfluorosulfat isomerisieren kann.

Aus den in Tabelle 1 angeführten Ergebnissen ist zu erkennen, daß sich Schwefeltrioxid an unsymmetrische Polyfluorolefine immer in strenger Orientierung anlagert. Diese eindeutige Orientierung bestätigt den Ionencharakter des



Prozesses und die intermediäre Bildung eines Zwitterions (s. oben). Darauf weist auch die zusätzliche und mitunter auch überwiegende Bildung der Hexacyclen vom Typ (3). Nur auf diese Weise kann man auch die Entstehung des octacyclischen Nebenproduktes (2a) bei der Umsetzung von Tetrafluoräthylen mit Schwefeltrioxid erklären. Es sei darauf hingewiesen, daß aus Styrol und Schwefeltrioxid eine ähnliche octacyclische Verbindung entsteht<sup>[30]</sup>.

Die Beständigkeit fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone war durchaus zu erwarten. Es sind viele Typen polyfluorierter viergliedriger Ringverbindungen bekannt, z. B. Perfluorocyclobutan (6) und das äußerst stabile Perfluoroxetan (7) sowie die verhältnismäßig stabilen Polyfluoroxazetidine (8) und Polyfluordiazetidine (9).

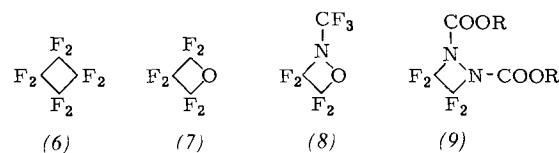
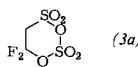
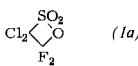
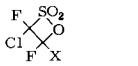
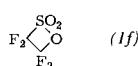
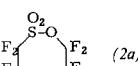
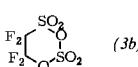
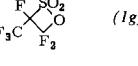
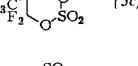
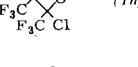
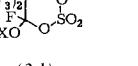
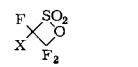


Tabelle 1. Produkte der Reaktionen von Halogenolefinen mit Schwefeltrioxid.

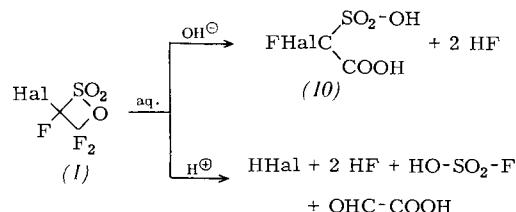
Olefin	Produkt	Lit.
$\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$		[15, 18]
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CF}_2$		[15, 18]
$\text{FClC}=\text{CFX}$		[12, 15, 18]
$\text{X} = \text{Cl}$	(1b)	[12, 15, 18]
$\text{X} = \text{F}$	(1c)	[12–16, 18]
$\text{X} = \text{OCH}_3$	(1d)	[23]
$\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5$	(1e)	[23]
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$		[13–16, 18, 25, 26]
		[24]
		[15, 18, 24, 27]
$\text{F}_3\text{C}-\text{CF}=\text{CF}_2$		[12–16, 18]
		[15, 18, 28]
$\text{F}_3\text{C}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CF}_3$		[12]
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}-\text{OX}$		[23]
$\text{X} = \text{CH}_3$	(3d)	[23]
$\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$	(3e)	[23]
$\text{XFC}=\text{CF}_2$		[13–16, 18]
$\text{X} = \text{H}$	(1i)	[13–16, 18]
$\text{X} = \text{FCl}_2\text{C}-\text{CF}_2$	(1j)	[12]
$\text{X} = \text{F}_2\text{ClC}-\text{CFCl}-\text{CF}_2$	(1k)	[12]
$\text{X} = \text{n-C}_4\text{H}_9$	(1l)	[15, 18]
$\text{X} = \text{n-C}_5\text{F}_{11}$	(1m)	[34]
$\text{X} = \text{F}_2\text{ClC}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_2$	(1n)	[12]
$\text{X} = \text{H}-(\text{CF}_2)_6$	(1o)	[15, 18]
$\text{X} = \text{F}_2\text{ClC}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_3$	(1p)	[12]
$\text{X} = \text{F}_2\text{ClC}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_4$	(1q)	[12]

Die verhältnismäßig hohe Beständigkeit der fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone erlaubt es, diese im großen Maßstab durch Erhitzen eines Gemisches von Schwefeltrioxid und Polyfluorolefin im Druckkessel oder durch Beschickung eines erhitzen Rohres mit den gasförmigen Reagentien herzustellen. Die Zugänglichkeit der fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone war der Grund für die nähere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften und für den Vorschlag, sie als Zwischenprodukte im Laboratorium und in der Industrie zu verwenden.

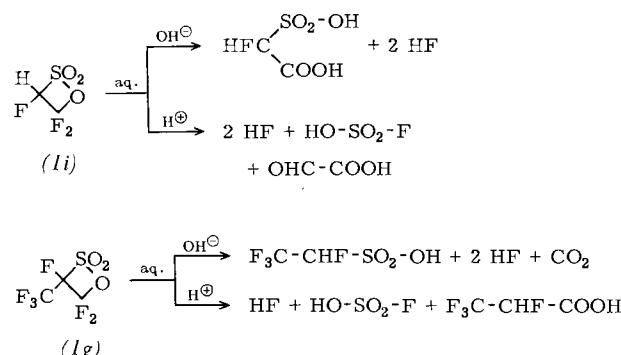
### 3. Reaktionsmöglichkeiten der $\beta$ -Sultone

Fluorhaltige  $\beta$ -Sultone lösen sich gut in gesättigten Kohlenwasserstoffen, in deren fluor- und chlorhaltigen Derivaten sowie in Polyhalogenolefinen. Von Wasser und von der Mehrzahl anorganischer und organischer Verbindungen werden die  $\beta$ -Sultone unter heftiger Reaktion zersetzt. Dabei bilden sich in Abhängigkeit von der Natur des Reagens Sulfonsäure- oder Schwefelsäure-Derivate.

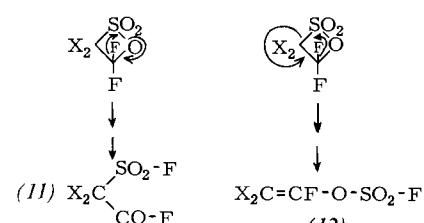
Sehr aufschlußreich ist die Hydrolyse fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone. So entsteht durch alkalische Hydrolyse von Tetra-fluoräthan-sulton oder 1-Chlortrifluoräthan-sulton Di-halogensulfoessigsäure (10), während man durch Hydro-lyse mit Schwefelsäure Fluoroschwefelsäure und Glyoxyl-säure erhält.



Unterschiede in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung beobachtet man auch bei der Hydrolyse anderer fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone, z. B. 1,2,2-Trifluorathan-sulton (*1i*) und Perfluor-1,2-propan-sulton (*1g*).

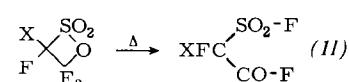


Die Reaktionsfähigkeit und insbesondere die chemischen Eigenschaften der fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone bei der Hydrolyse lassen sich anhand von Schema 1 erklären<sup>[31, 32]</sup>.



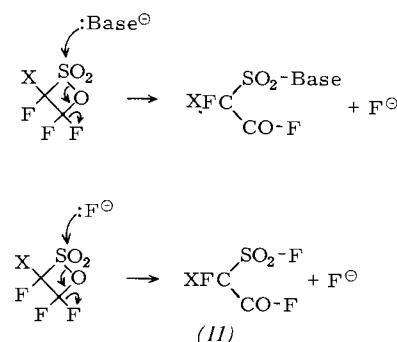
Scheme 1

Bei langerem Erhitzen isomerisieren  $\beta$ -fluorhaltige  $\beta$ -Sultone zu  $\alpha$ -Fluorsulfonyl-polyfluorcarbonsäurefluoriden (11)<sup>[26, 31, 33]</sup>. Die Isomerisierung wird durch nucleophile Reagentien initiiert, unter anderem durch Triäthylamin<sup>[15, 18]</sup>, Ammoniak<sup>[34]</sup> und Dioxan<sup>[33, 35]</sup>. Sogar bei kurzzeitiger Lagerung der  $\beta$ -Sultone an feuchter Luft wird eine Isomerisierung beobachtet. Die besten Katalysatoren dafür sind Fluorwasserstoff und Alkalimetallfluoride.



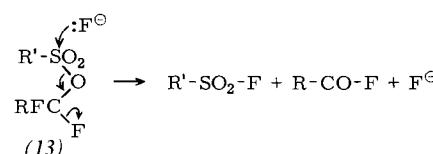
Der Ablauf dieser Isomerisierung und die Initiierung durch nucleophile Verbindungen können durch einen Ketten-

prozeß dargestellt werden (Schema 2), in welchem das Fluorid-Ion – das aus dem fluorhaltigen  $\beta$ -Sulton freigesetzt wird – die Hauptrolle spielt<sup>{3,5}</sup>.

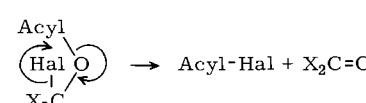


### Schema 2

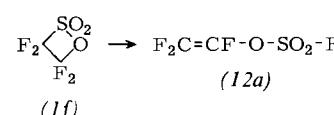
Ebenfalls durch nucleophile Verbindungen wird die Zersetzung der  $\alpha$ -Fluoralkylsulfonate vom Typ (13) initiiert<sup>136-381</sup>



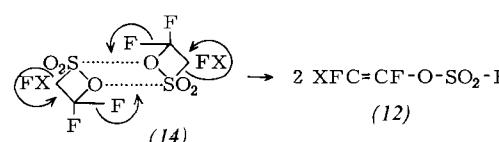
Auf ähnliche Weise kann auch die bekannte Zersetzung von  $\alpha$ -Halogenalkylestern und -thioestern der Phosphorsäure, der Phosphonsäuren, der salpetrigen Säure und sogar der Carbonsäuren erklärt werden. Diese Reaktionen bestätigen die Labilität der Ester, die ein Halogenatom in  $\alpha$ -Stellung des Alkylrestes tragen, und für die die fluorhalogenen  $\beta$ -Sultone ein Beispiel sind.



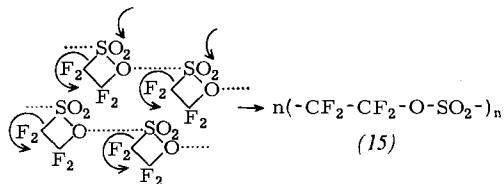
Für die zweite Art der Isomerisierung der fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone gibt es bisher nur ein Beispiel: die Umwandlung von Tetrafluoräthan-sulton (1f) in Trifluorvinyl-fluorosulfat (12a), die bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur unter Wasserausschluß eintritt<sup>[29]</sup>.



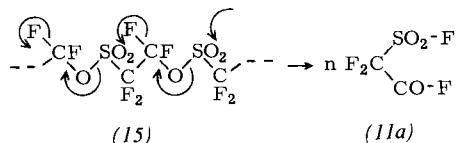
Der Prozeß wird durch Phasenübergänge beschleunigt, d. h. durch mehrmaliges Kristallisieren und Schmelzen (zwischen –40 und 0°C). Es wurde angenommen<sup>[20]</sup>, daß die Isomerisierung durch die Orientierung der  $\beta$ -Sulfonylmoleküle möglich wird [vgl. (14)].



Eine ähnliche Orientierung in flüssiger Phase trägt zufälligen Charakter, während sie bei der Kristallisation gesetzmäßig ist; deshalb verläuft im ersten Falle die Isomerisierung unvergleichlich langsamer als im zweiten. Wenn man kristallines Tetrafluoräthan-sulton längere Zeit bei  $-78^{\circ}\text{C}$  lagert, so entsteht ein Polymeres (15), dessen Bildung sich ebenfalls durch die regelmäßige Anordnung der Moleküle erklären läßt<sup>[39]</sup>.



Beim Erhitzen oder bei Anwesenheit nucleophiler Verbindungen tritt Depolymerisation zu Fluorsulfonyl-disfluor-acetylfluorid (11a) ein<sup>[39]</sup>.



Charakteristisch für die fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone ist die Kombination der Sulfonylgruppe und des Fluoratoms in einem gespannten viergliedrigen Ring. Diese Besonderheiten und die thermodynamische Stabilität der Fluorsulfonylgruppe<sup>[40, 41]</sup> legen eine Ringöffnung unter Bildung dieser Gruppe nahe.

Wenn der Prozeß mit dem nucleophilen Angriff eines beliebigen Elektronendonors auf die Sulfonylgruppe beginnt, entstehen durch Heterolyse der Esterbindung Derivate der  $\alpha$ -Sulfopolyfluorcarbonsäuren vom Typ (11). Unter den Bedingungen des Phasenübergangs findet dagegen eine Heterolyse der S—C-Bindung statt, und man erhält Sulfate vom Typ (12) oder Polysulfate vom Typ (15). Solche Umwandlungen einer stabilen Verbindung unter den Bedingungen des Phasenübergangs sind ein erstaunliches Phänomen.

### 3.1. Umwandlungen der $\beta$ -Sultone in Derivate der $\alpha$ -Sulfocarbonsäuren

Bei der Behandlung von  $\beta$ -fluorhaltigen  $\beta$ -Sultonen mit nucleophilen Verbindungen, die bewegliche Wasserstoffatome enthalten, bilden sich Derivate der  $\alpha$ -Sulfocarbonäuren. Zunächst isomerisiert das  $\beta$ -Sulton zu einem linearen  $\alpha$ -Fluorsulfonyl-polyfluoracylfluorid vom Typ (11), das danach das nucleophile Reagens zu (16) acyliert<sup>[20, 31, 35]</sup>. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Reaktionen sind mit dieser Vorstellung in Einklang.

Fluorsulfonyl-fluoresigsäure und Fluorsulfonyl-difluoresigsäure konnten isoliert werden; sie sind beständig und verhalten sich wie starke Carbonsäuren. Mit den üblichen Methoden lassen sich die Fluorsulfonylcabsonsäuren in Anhydride, Säurehalogenide, Ester, Thioester, Amide, Hydrazide u. a. umwandeln. Die Synthese und Untersuchung zahlreicher Derivate der  $\alpha$ -Fluorsulfonylcarbon-

säuren gestattete es, den Wert für die Molrefraktion der an Kohlenstoff gebundenen Fluorsulfonylgruppe abzuleiten:  $R_{F-SO_2} = 10.54 \text{ cm}^3$  [50].

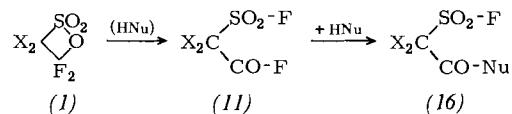
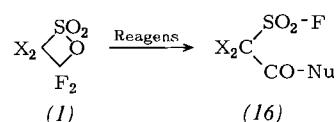
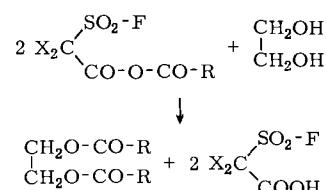


Tabelle 2. Bildung von  $\alpha$ -Fluorsulfonyl-polyfluorcarbonsäure-Derivaten (16) aus  $\beta$ -Sultonen (1).

Reagents	Nu	Lit.
$\text{H}_2\text{O}$	OH	[14–16, 18, 42, 43]
ROH	OR	[14–16, 18, 33, 44–46]
$\text{H}_2\text{S}$	SH	[15, 18]
RSH	SR	[14–16, 18, 47]
KSCN	SCN	[15]
$\text{R}_2\text{NH}$	$\text{NR}_2$	[14–16, 18, 46]
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	[15]
RCOOH	$\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	[48, 49]

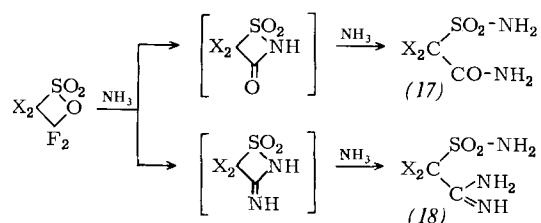


Für die Herstellung gemischter Anhydride auf der Basis von  $\beta$ -Sultonen wurden ein- und mehrbasige aliphatische und aromatische Säuren verwendet. Diese gemischten Anhydride aus Carbon- und  $\alpha$ -Fluorsulfonylpolyfluorcarbon-säuren eignen sich gut zur Acylierung von Alkoholen, Phenolen und Thiolen<sup>[51]</sup>. Dabei bilden sich die von der Carbonsäure abgeleiteten Derivate<sup>[48, 49]</sup>.

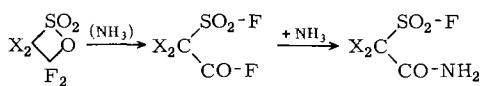


Nur wenn zur Reaktion mit dem  $\beta$ -Sulton eine starke Carbonsäure verwendet wird, entsteht neben dem Hauptprodukt der Acylierung auch ein Derivat der  $\alpha$ -Fluorsulfonylcarbonsäure. Welches Produkt sich in diesem Prozeß ( $S_N1$  oder  $S_N2$ ) bildet, wird offensichtlich durch das Verhältnis der Stärke beider Säuren bestimmt<sup>[49]</sup>. So ergibt das gemischte Anhydrid der Fluorsulfonyl-disfluoresigsäure und der Trifluoresigsäure mit Alkoholen beide erwartete Produkte etwa im Verhältnis 1:1.

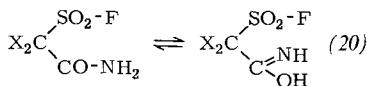
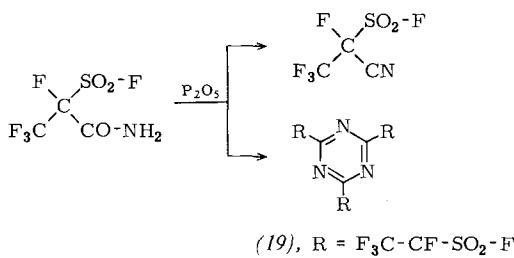
Ein Resultat der erschöpfenden Ammonolyse der fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone sind die Diamide (17) und die Amidoamidine (18), deren Bildung durch mehrere Umwandlungen unter Beteiligung von  $\beta$ -Sulfam-Derivaten erklärt wurde<sup>[34]</sup>.



Zweifellos beginnt die Ammonolyse mit der Isomerisierung des  $\beta$ -Sultons, der sich die Bildung des Amids der  $\alpha$ -Fluorsulfonylcarsbonsäure anschließt.

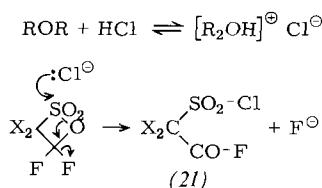


$\alpha$ -Fluorsulfonyl-perfluorpropionamid wurde isoliert und in das Nitril sowie das Triazin-Derivat (19) umgewandelt<sup>52, 53</sup>. Das Nitril ist beständig; es kann sich nur über das Imidsäurechlorid oder den Imidsäureester in das Triazin-Derivat umwandeln<sup>52</sup>. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, daß die gleichzeitige Bildung von Nitril und Triazin bei der Dehydratation des Amids auf der Anwesenheit der isomeren Imidsäure (20) beruht.

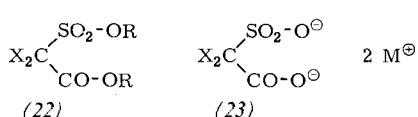


Diese Besonderheit des Amids erklärt auch die oben mitgeteilten Resultate der erschöpfenden Ammonolyse von  $\beta$ -Sultonen.

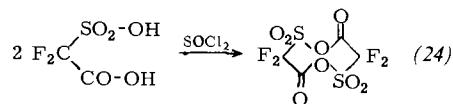
Fluorhaltige  $\beta$ -Sultone können mit nucleophilen Verbindungen unter Bedingungen umgesetzt werden, die eine Isomerisierung durch freiwerdende Fluorid-Ionen verhindern. Das läßt sich durch Verwendung des Nucleophils in großem Überschuß erreichen<sup>[351]</sup>; wenn primär ein Anion angreift, so bildet sich ein Derivat der  $\alpha$ -Sulfocarbonsäure, dessen Sulfonylgruppe einen anderen Substituenten als Fluor trägt. Ein Beispiel ist die Reaktion eines  $\beta$ -Sultons mit überschüssigem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung zu  $\alpha$ -Chlorsulfonylpolyfluoracylfluorid (21)<sup>[351]</sup>.



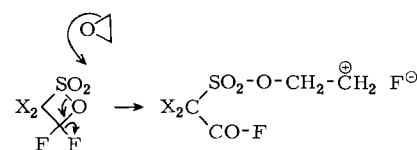
Analog bilden sich mit überschüssigem Alkalimetallalkanolat in einem Alkohol Diester der  $\alpha$ -Sulfopolyfluorcarbonsäuren (22)<sup>[35]</sup>. Bei Einwirkung einer wäßrigen Alkalilauge wandeln sich die fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone in Salze der  $\alpha$ -Sulfocarbonsäuren (23) um<sup>[15, 18, 54]</sup>.



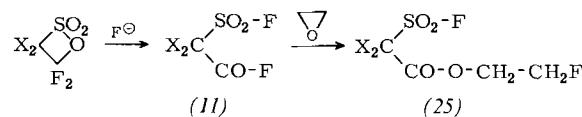
Bei der Hydrolyse von Tetrafluoräthan-sulton (1f) gelang es, freie Sulfodifluoressigsäure in Form eines kristallinen Hydrates zu isolieren. Aus der Säure können Derivate einschließlich eines cyclischen Dianhydrids (24) dargestellt werden<sup>[54]</sup>.



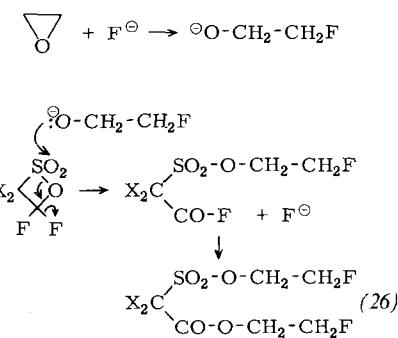
Die Konkurrenz der nucleophilen Reagentien wird besonders gut durch die Reaktion fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone mit Äthylenoxid illustriert<sup>[55]</sup>. Wenn man Äthylenoxid zum  $\beta$ -Sulton zusetzt, entsteht als Hauptprodukt der 2-Fluor-alkylester der  $\alpha$ -Fluorsulfonylcabonsäure (25). Bei umgekehrter Zugabe bildet sich der Bis(2-fluoräthylester) der  $\alpha$ -Sulfoacbonsäure (26). Die Reaktion beginnt in beiden Fällen mit einem nucleophilen Angriff des Äthylenoxids unter Eliminierung eines Fluorid-Ions.



Überschüssiges  $\beta$ -Sulton wird vom Fluorid-Ion isomerisiert; das entstandene  $\alpha$ -Fluorsulfonylacylfluorid (11) spaltet das Äthylenoxid, was sich auch durch einen unabhängigen Versuch zeigen ließ. Der Diester (26) bildet sich dabei nicht<sup>[55]</sup>.



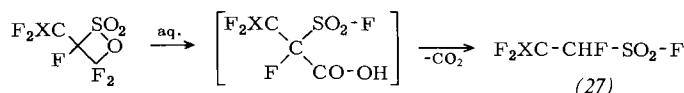
Liegt dagegen überschüssiges Äthylenoxid vor, so wird es vom Fluorid-Ion gespalten<sup>[56, 57]</sup>; das 2-Fluoräthoxy-Anion überführt nunmehr das  $\beta$ -Sulton in  $\alpha$ -(2-Fluoräthoxy-sulfonyl)acylfluorid, welches mit Äthylenoxid zum Diester (26) reagiert. Selbstverständlich bilden sich auch Nebenprodukte durch Telomerisation des Äthylenoxids<sup>[57]</sup>.



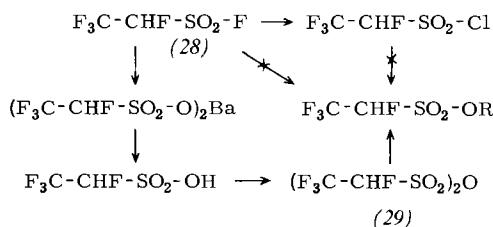
Zusammenfassend lässt sich sagen: Wenn die Reaktion mit dem nucleophilen Angriff des Reagens beginnt, wird der  $\beta$ -Sulfonylring stets unter Eliminierung eines Fluorid-Ions und Bildung eines  $\alpha$ -Sulfocarbonsäure-Derivats geöffnet.

### 3.2. Umwandlungen der $\beta$ -Sultone in Derivate der Polyfluoralkansulfonsäuren

Bei der Hydrolyse von  $\beta$ -Sultonen, denen Hexafluorpropen und andere höhere Fluorolefine zugrunde liegen, bilden sich unbeständige und leicht decarboxylierende  $\alpha$ -Fluorsulfonyl-polyfluorcarbonsäuren<sup>[58, 59]</sup>. Während Fluorsulfonyl-fluoresigsäure und Fluorsulfonyl-difluoresigsäure nur beim Erhitzen Kohlendioxid abspalten<sup>[59, 60]</sup>, decarboxylieren höhere Homologe schon bei Raumtemperatur zu  $\alpha$ -monosubstituierten Polyfluoralkansulfonylfluoriden (27)<sup>[33, 58, 59]</sup>.

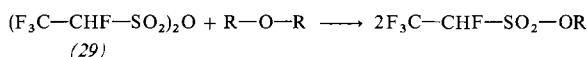


Die Derivate dieser Säuren kann man nicht immer durch klassische Methoden ineinander umwandeln<sup>[61-64]</sup>.

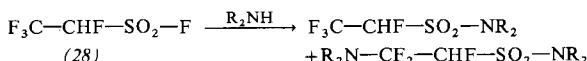


So waren Versuche zur Synthese von Estern aus Säurehalogeniden erfolglos. Die Säurehalogenide sind in neutralen und sauren Lösungen inaktiv gegenüber Alkoholen und wandeln sich auch in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden oder -alkanolaten sowie tertiären Aminen nicht in Ester um, sondern in Salze der Sulfonsäure.

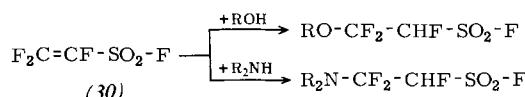
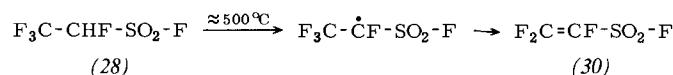
Methyl- und Äthylester ließen sich nur durch Einwirkung des Sulfonsäureanhydrids (29) auf die entsprechenden Äther gewinnen<sup>[63]</sup>.



Ebenfalls überraschend verlief die Aminolyse des Sulfonylfluorids (28): Neben den zu erwartenden Sulfonamiden bilden sich (in einigen Fällen auch überwiegend)  $\beta$ -Aminoalkansulfonamide<sup>6,11</sup>.

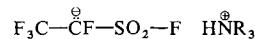


Die Besonderheit einiger Umwandlungen dieser 1,2,2,2-Tetrafluoräthansulfonsäure-Derivate wurde durch die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms erklärt<sup>[61]</sup>, die durch die induktiven Effekte der Sulfonyl- und Trifluormethylgruppe bedingt ist.

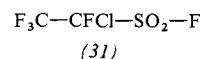


Bei der Pyrolyse von 1,2,2,2-Tetrafluoräthansulfonylfluorid (28) bildet sich Trifluoräthylensulfonylfluorid (30)<sup>[58]</sup>, das sehr leicht nucleophile Reagentien addiert.

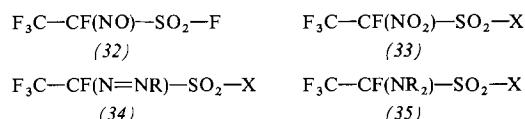
Die Labilität der C—H-Bindung in den Derivaten der 1,2,2,2-Tetrafluoräthansulfonsäure zeigt sich besonders stark bei der Solvolyse mit Basen. Das Sulfonylfluorid (28) bildet ebenso wie Alkalimetallsulfonate mit tertiären Aminen beständige Addukte<sup>[65]</sup>.



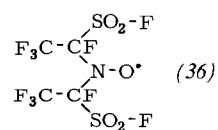
Auf der Grundlage ähnlicher Verbindungen mit Carbanionen-Charakter wurde eine Methode zur Synthese von  $\alpha$ -substituierten Polyfluoralkansulfonylverbindungen ausgearbeitet. Die Methode besteht in der elektrophilen Substitution des Wasserstoffs in  $\alpha$ -monosubstituierten Polyfluoralkansulfonylhalogeniden unter den Bedingungen der Basensolvolyse. So ließen sich in Gegenwart von tertiären Aminen und Chlor oder Sulfurylchlorid  $\alpha$ -Chlorsulfonylhalogenide vom Typ (31) herstellen, die in die Sulfosäure, deren Anhydride, Ester, Amide und andere Derivate umgewandelt wurden<sup>[61, 66, 67]</sup>. Analog wurden Derivate der Tetrafluoräthansulfosäure hergestellt, die in  $\alpha$ -Stellung Brom, die Nitrosogruppe, Acylreste und die Cyanogruppe enthalten<sup>[61, 66]</sup>.



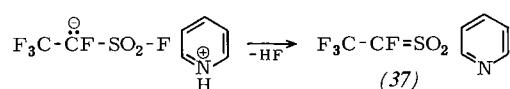
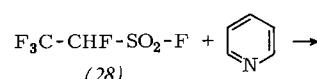
Unter den angeführten Verbindungen ist  $\alpha$ -Nitrosotetrafluoräthansulfonylfluorid (32), das durch die Unbeständigkeit der Sulfonylfluorid- und Nitrosogruppe charakterisiert ist, von besonderem Interesse. Es ließ sich in zahlreiche Verbindungen neuen Typs umwandeln, zum Beispiel (33)–(35)<sup>[61]</sup>.



Außerdem wurde ESR-spektroskopisch der Übergang des  $\alpha$ -Nitrososulfonylfluorids (32) in verhältnismäßig stabile Radikale nachgewiesen, z. B. in Bis( $\alpha$ -fluorsulfonyltetrafluoräthyl)aminyloxid (36)<sup>[61]</sup>.

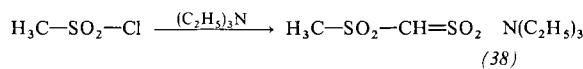


Schließlich wurde unter den Bedingungen der Basensolvolyse aus 1,2,2,2-Tetrafluoräthansulfonylfluorid (28) Trifluormethylfluorsulfen<sup>[6]</sup> in Form seines Komplexes (37) mit Pyridin erhalten<sup>[65, 68]</sup>

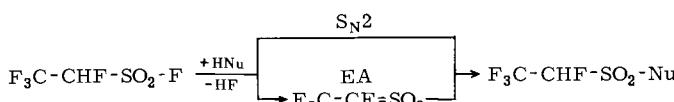


[\*] Wir schlagen vor, derartige Verbindungen nicht „Sulfene“, sondern „Sulfonene“ zu nennen. Diese Bezeichnung spiegelt die gleichzeitige Anwesenheit der Sulfonylgruppe und der Doppelbindung wider.

Bis jetzt konnten noch keine Sulfene isoliert werden; sie wurden nur als Zwischenprodukte bei Umwandlungen von Sulfonylverbindungen nachgewiesen<sup>[69, 70]</sup>. Bei der Dehydrochlorierung von Methansulfonylchlorid konnte ein ähnlicher Komplex (38) isoliert werden<sup>[71, 72]</sup>, der aber ebenfalls äußerst unbeständig ist.



Der Nachweis des komplexgebundenen Trifluormethylfluorsulfens erlaubte eine neue Deutung der Umsetzung von 1,2,2,2-Tetrafluoräthansulfonylfluorid (28) mit nucleophilen Reagentien. Für diese Reaktionen kommt entweder eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution oder eine Eliminierung mit folgender Addition (EA) in Frage.



Infolge der thermodynamischen Stabilität der Sulfonylfluoridgruppe<sup>[40, 41]</sup> dürfte der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Prozeß äußerst unwahrscheinlich sein. Unter Berücksichtigung der EA-Reaktion gelingt es, die Resultate der potentiometrischen Titration einiger Sulfonylfluoride zu erklären<sup>[67]</sup>. In Tabelle 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Alkalihydrolyse in Gegenwart von Kaliumchlorid angeführt. Aus dieser

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstante  $K_c$  der Alkalihydrolyse von Sulfonylfluoriden in Gegenwart von Kaliumchlorid bei 25°C und pH = 10.0.

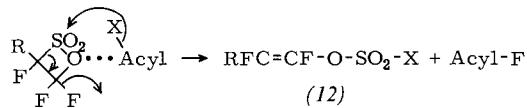
$\text{R}-\text{SO}_2-\text{F}$	$K_c$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
$\text{F}_3\text{C}-\text{CFCl}$	3.3
$\text{C}_6\text{H}_5$	8.2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	18.3
$\text{H}_3\text{C}$	46.1
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	912
$\text{F}_3\text{C}-\text{CHF}$	923

Tabelle ist zu ersehen, daß Sulfonylfluoride ohne  $\alpha$ -Wasserstoffatom sich am schlechtesten mit nucleophilen Reagentien umsetzen, ferner auch Sulfonylfluoride, die nur eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution eingehen können. Methan- und besonders  $\omega$ -Toluol- sowie 1,2,2,2-Tetrafluoräthansulfonylfluoride zeichnen sich dagegen durch hohe Geschwindigkeitskonstanten aus. Die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen beruht offensichtlich auf der Möglichkeit des intermediären Auftretens eines Sulfens.

### 3.3. Umwandlungen der $\beta$ -Sultone in Derivate der Alkenylschwefelsäuren

Bei der Behandlung fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone mit einigen Säurechloriden oder Estern bilden sich Derivate der Fluoralkenylschwefelsäuren (12) sowie Acylfluoride. Dabei wird ein Übergangszustand mit günstiger Orientierung von Sulton und Reagens durchlaufen. Der Übergangszu-

stand stabilisiert sich durch Öffnung der S—C-Bindung des Sultons.



Mit einem Säurechlorid (Acyl-X) bildet sich dabei Fluoralkenylchlorosulfat. So wurden aus Tetrafluoräthan-sulton Trifluorvinylchlorosulfat und aus Hexafluor-1,2-propan-sulton Pentafluorpropenylchlorosulfat erhalten. Als Säurechloride wurden Derivate der Schwefelsäure und der Sulfinsäuren, der salpetrigen Säure, der Phosphorsäure und der Phosphonsäuren sowie Silicium- und Titan-tetrachlorid eingesetzt.

Der Erfolg der Reaktion wird durch zwei Faktoren bestimmt: erstens durch die koordinative Zugänglichkeit des Zentralatoms im Säurechlorid und zweitens durch die Acylierungsfähigkeit dieses Reagens. So reagieren Silicium-tetrachlorid und Titan-tetrachlorid nicht mit fluorhaltigen  $\beta$ -Sultonen (bis 100°C). Das wurde durch die koordinative Absättigung von Silicium und Titan erklärt, welche die Bildung eines Übergangszustandes mit den  $\beta$ -Sultonen verhindert<sup>[73]</sup>. Im Gegensatz dazu läuft die Reaktion mit Nitrosylchlorid schon bei -35°C ab. Ebenso heftig reagieren  $\beta$ -Sultone mit Methylphosphonyldichlorid (bei -10°C) und mit Phosphoroxidtrichlorid (bei -20°C); die dabei entstehenden Fluorochlorophosphorsäuren können sich ebenfalls mit  $\beta$ -Sultonen umsetzen<sup>[73]</sup>.

Analog vollziehen sich die Reaktionen mit Chloroschwefelsäure-Derivaten<sup>[74-77]</sup> wie Alkansulfonylchloriden<sup>[76, 77]</sup>, Alkylchlorosulfaten<sup>[76, 77]</sup>, Chloroschwefelsäure<sup>[75, 77]</sup> und Sulfurylchlorid<sup>[76]</sup>. Die erforderliche Reaktionstemperatur und die Ausbeute an Alkenylchlorosulfat stehen mit der Acylierungsfähigkeit dieser Chlorsulfonylverbindungen in Einklang (Tabelle 4).

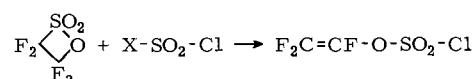
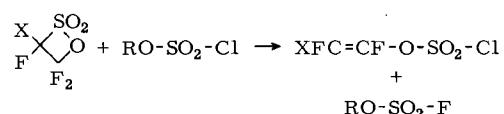


Tabelle 4. Temperatur und Ausbeute bei der Reaktion.

X	T [°C]	Ausb. [%]
R	20-60	90-95
RO	30-80	65-80
HO	80-100	70-80
Cl	100	20

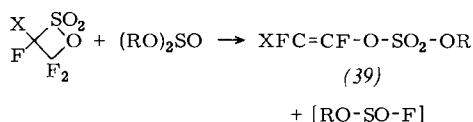
Die Reaktion fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone mit Alkylchlorosulfaten ist die einzige allgemeine Methode zur Herstellung aliphatischer Ester der Fluoroschwefelsäure ( $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{F}$ )<sup>[76, 78]</sup>.



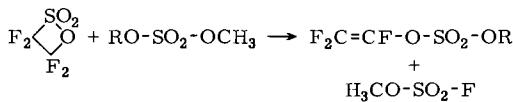
Auf diese Weise wurden Methyl- bis n-Hexylfluorosulfat erhalten<sup>[76]</sup>, so daß der Wert der Refraktion der Fluoro-

sulfatgruppe abgeschätzt werden konnte:  $R_{F-SO_2-O^-} = 11.50 \text{ cm}^3$ . Die Alkylfluorosulfate sind starke Alkylierungsmittel.

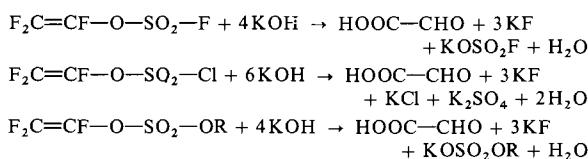
Bei der Reaktion fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone mit Estern der schwefligen Säure bilden sich Ester der Fluoralkenylschwefelsäuren (39)<sup>[77, 79, 80]</sup>. Aus Tetrafluoräthan-sulton wurden der Ester der Trifluorvinylschwefelsäure<sup>[77, 79]</sup> und aus Hexafluor-1,2-propan-sulton Ester der Pentafluorpropenylschwefelsäure<sup>[79, 80]</sup> erhalten; die Refraktion der Polyfluoralkenylgruppen beträgt  $R_{F_2C=CF^-} = 9.82 \text{ cm}^3$  und  $R_{F_3C-CF=CF^-} = 15.71 \text{ cm}^3$ .



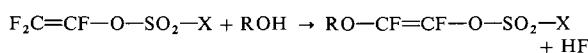
Die Reaktion fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone mit Dialkylsulfaten führt zu Estern der Fluoroschwefelsäure und der Fluoralkenylschwefelsäure, doch empfiehlt sich diese Reaktion nur für die präparative Darstellung von Fluoralkenylsulfaten höherer Alkohole, weil niedere Dialkylsulfate durch die Fähigkeit zur Alkylierung und nicht zur Acylierung charakterisiert sind<sup>[81]</sup>. Dies zeigte sich besonders deutlich bei der Reaktion fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone mit unsymmetrischen Alkylsulfaten<sup>[73]</sup>: Es bilden sich das Fluoralkenylsulfat des höheren und das Fluorosulfat des niederen Alkohols.



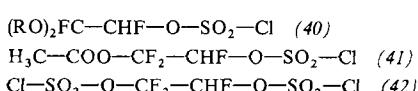
Die Derivate der Trifluorvinylschwefelsäure zeichnen sich durch die Fähigkeit zu Reaktionen mit nucleophilen Reagentien aus; so führt die alkalische Hydrolyse in heftiger Reaktion zur völligen Zersetzung der Ausgangsverbindungen<sup>[29, 75, 80]</sup>.



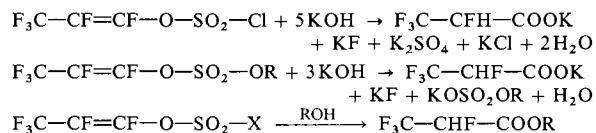
Bei der Alkoholyse dieser Trifluorvinylschwefelsäure-Derivate findet zunächst eine Substitution der Vinylgruppe statt<sup>[29, 82]</sup>.



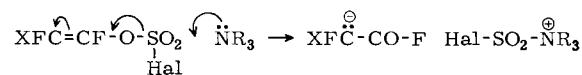
Überschüssiger Alkohol wird angelagert; so konnte bei der Reaktion des Trifluorvinylchlorosulfats eine Bis(alkoxy)verbindung (40) isoliert werden<sup>[82]</sup>. Bei der Reaktion mit Säuren findet nur eine Anlagerung zu Verbindungen wie (41) und (42) statt<sup>[75, 82]</sup>.



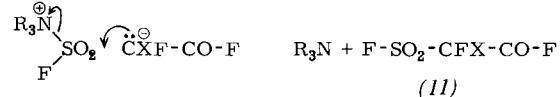
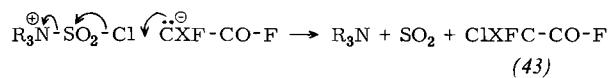
Auch die Derivate der Pentafluorpropenylschwefelsäure können sich mit nucleophilen Reagentien umsetzen<sup>[77, 83]</sup>. Nach den Resultaten der Alkalihydrolyse und der Alkoholyse ist die Doppelbindung bei diesen Verbindungen anders als bei den Trifluorvinylverbindungen polarisiert. Offensichtlich hat die Trifluormethylgruppe einen größeren Einfluß als die Sulfonylgruppe.



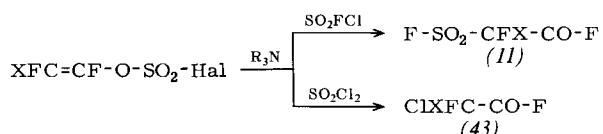
Einen besonderen Platz nimmt das Verhältnis der Fluoralkenylhalogenosulfate zu tertiären Aminen ein, welche die Zersetzung der Chlorosulfate und die Isomerisierung der Fluorosulfate dieser Säuren initieren<sup>[84]</sup>. In beiden Fällen beginnt die Reaktion mit einem nucleophilen Angriff auf die Sulfonylgruppe unter Spaltung des Esters.



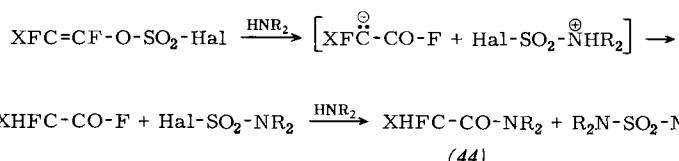
Die weitere Reaktion wird durch die Umsetzung des Carbanions mit dem Sulfonylammonium-Ion bestimmt. Bei einem Chlorsulfonylammonium-Ion wird das Chloratom angegriffen, und es bildet sich ein  $\alpha$ -Chloracylfluorid (43); bei einem Fluorsulfonylammonium-Ion wird die Sulfonylgruppe angegriffen, und man erhält ein  $\alpha$ -Fluorsulfonylacylfluorid (41).



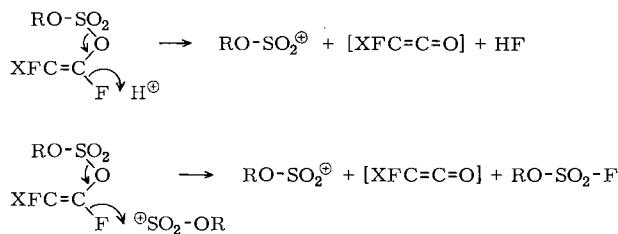
Wenn eine ähnliche Reaktion in Sulfurylfluoridchloridlösung abläuft – einer Quelle für Fluorsulfonyl-Kationen<sup>[85]</sup> – so entstehen schließlich  $\alpha$ -Fluorsulfonylfluoride, unabhängig davon, welches Halogenid der Fluoralkenylschwefelsäure verwendet wurde. Analog bilden sich bei der Reaktion in Sulfurylchloridlösung (Quelle für Chlor-Kationen) immer nur  $\alpha$ -Chloracylfluoride<sup>[84]</sup>.



Wenn man aber als Initiator zur Zersetzung der Fluoralkenylhalogenosulfate sekundäres Amin verwendet, so erhält man tetrasubstituiertes Sulfamid und das Amid der entsprechenden Carbonsäure (44) mit  $\alpha$ -Wasserstoffatom<sup>[77, 82]</sup>.

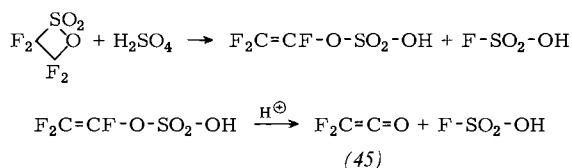


Auch in Gegenwart von Säuren sind die Fluoralkenylsulfinsäure-Derivate sehr unbeständig. So zersetzen sich ihre Ester beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren (Schwefel-, Chloroschwefel- und Fluoroschwefelsäure) unter Bildung von Fluorosulfaten<sup>[86]</sup>. Es handelt sich um einen Kettenprozeß (Schema 3).

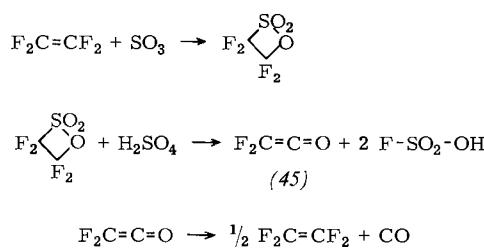


Schema 3.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist die Unbeständigkeit der Trifluorvinylsulfinsäure leicht zu erklären. Diese Säure, die sich aus Tetrafluoräthan-sulton und Schwefelsäure schon bei Raumtemperatur bildet, geht beim Erhitzen auf über 40°C in Difluorketen (45) und Fluoroschwefelsäure über<sup>[86]</sup>, wahrscheinlich in einer autokatalytischen Reaktion.



Das Difluorketen (45) zerfällt bei höherer Temperatur in Tetrafluoräthylen und Kohlenoxid<sup>[86, 87]</sup>. In Anbetracht dieser und der vorhergehenden Reaktionen sowie der Synthesebedingungen der β-Sultone wurde angenommen, daß beim Durchleiten von Tetrafluoräthylen durch erhitzte Dischwefelsäure die in Schema 4 gezeigten Prozesse ablaufen müssen.

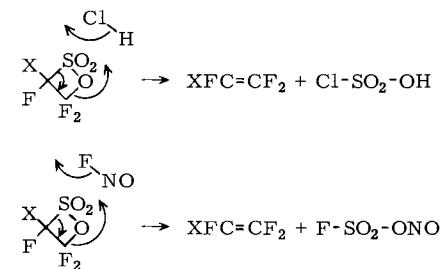


Schema 4.

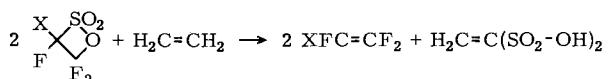
Vermutlich können die früheren erfolglosen Versuche zur Isolierung von Organofluor-Verbindungen nach dem Durchleiten von Polyfluorolefinen durch Oleum auf ähnliche Weise erklärt werden<sup>[88]</sup>.

Die besprochenen Reaktionen der fluorhaltigen β-Sultone mit Mineralsäuren und deren Derivaten lassen den verhältnismäßig labilen Charakter der S—C-Bindung im Sultonring erkennen, der auch die Richtung bei den folgenden Reaktionen erklärt.

Beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch ein gekühltes fluorhaltiges β-Sulton oder Hexafluor-1,2-propan-sulton bilden sich Chloroschwefelsäure und das entsprechende Olefin<sup>[89]</sup>. Analog vollzieht sich die Reaktion mit Nitrosylfluoriden<sup>[89]</sup>.

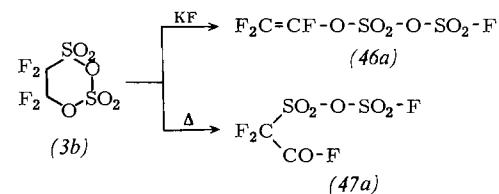


Fluorolefine werden auch beim Durchleiten von Äthylen durch β-Sultone eliminiert<sup>[89]</sup>.

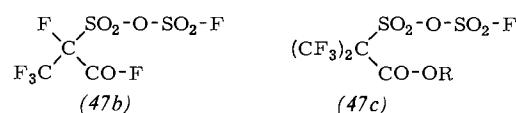


#### 4. Fluorhaltige β-Disultone

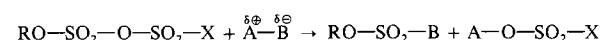
Fluorhaltige β-Disultone (1,3,2,4-Dioxadithian-2,2,4,4-tetraoxide) sind ähnlich den β-Sultonen außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen. Sie können zu Derivaten vom Sulfat- oder vom Sulfonattyp isomerisieren.



Bei der Tetrafluorverbindung (3b) gelang es, beide möglichen linearen Isomeren zu isolieren<sup>[28]</sup>. Bei Behandlung von (3b) mit Kaliumfluorid in katalytischen Mengen unterhalb 0°C bildet sich Trifluorvinylfluorodisulfat (46); beim Erhitzen von (3b) über 130°C entsteht Fluorsulfonyloxysulfonyl-difluoracetylfluorid (47a). Andere fluorhaltige β-Disultone ließen sich bisher nur zu Derivaten vom Typ (47) isomerisieren<sup>[23, 28]</sup>.

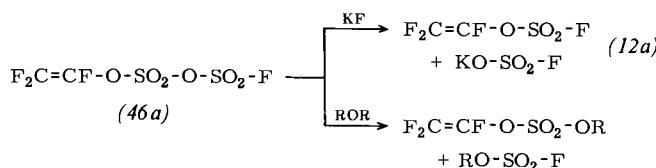


Bisher wurden nur die Reaktionen fluorhaltiger β-Disultone mit nucleophilen Verbindungen A—B untersucht. Nach der Ringöffnung sulfonyliert das lineare Isomere das Reagens<sup>[90]</sup>.

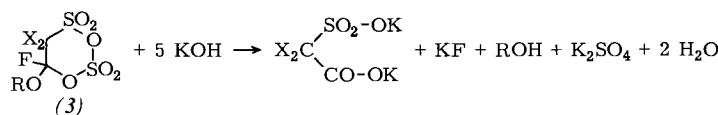
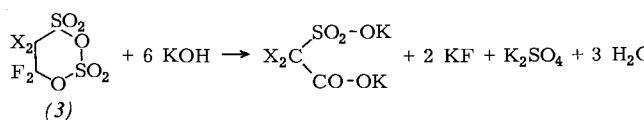


Bei der Reaktion der Tetrafluorverbindung (3b) mit überschüssigem Kaliumfluorid bilden sich Kaliumfluorosulfat

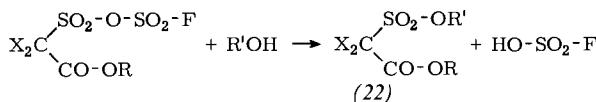
und Trifluorvinylfluorosulfat; mit Äthern entstehen Alkylfluorosulfate und Alkyltrifluorvinylsulfate<sup>[28]</sup>.



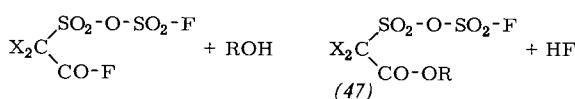
Die alkalische Hydrolyse der Verbindungen (3) vollzieht sich ebenfalls unter Ringöffnung<sup>[23, 24, 28]</sup>. Hier nimmt die Isomerisierung die zweite Richtung. Analog bildet sich bei der Alkoholyse primär ein Derivat der  $\alpha$ -Sulfonyloxysulfonylcabsonsäure; die weitere Reaktion hängt von der Struktur der Verbindung (3) und den Reaktionsbedingungen ab.



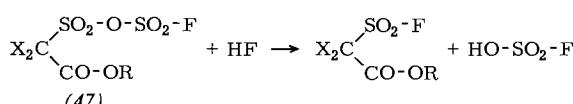
Bei der Alkoholyse von  $\beta$ -Alkoxy-Derivaten folgen der Ringöffnung die Sulfonylierung des Alkohols und die Bildung des Diesters der  $\alpha$ -Sulfocabsonsäure vom Typ (22)<sup>[23]</sup>.



Bei den  $\beta$ -Fluor-Derivaten wird der Alkohol durch das sich bildende Acylfluorid zu Verbindungen vom Typ (47) acyliert.



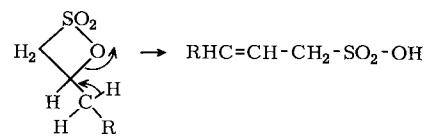
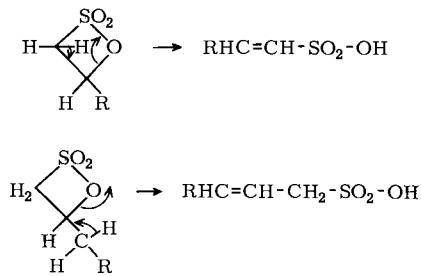
Im letzten Reaktionsschritt wird entweder der Alkohol (wenn dieser im Überschuss vorhanden ist) oder der Fluorwasserstoff (bei Alkoholmangel) von der Verbindung (47) sulfonyliert; je nach diesen Bedingungen erhält man entweder den Diester (22) bzw. den  $\alpha$ -Fluorsulfonylcabsonsäureester<sup>[28, 91, 92]</sup>.



## 5. Umwandlungen fluorfreier $\beta$ -Sultone

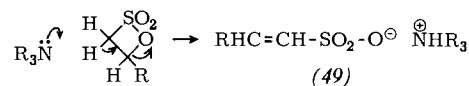
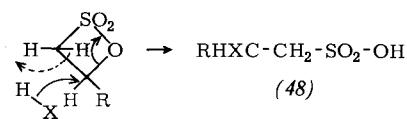
In Abschnitt 3 wurde gezeigt, daß die Umwandlungen fluorhaltiger  $\beta$ -Sultone zu  $\alpha$ -Sulfocabsonsäure- oder Schwefelsäure-Derivaten führen. Bei diesen Reaktionen spielen Anionen eine wesentliche Rolle<sup>[20, 35, 73]</sup>.

Im Gegensatz dazu sind  $\beta$ -Sultone mit Wasserstoffatomen durch die Fähigkeit zu Umwandlungen unter Protonenverschiebung charakterisiert<sup>[20]</sup>. Bekanntlich sind die Primärprodukte der Reaktion von Olefinen mit Schwefeltrioxid –  $\beta$ -Sultone,  $\beta$ -Disultone und  $\delta$ -Sultone – äußerst unbeständig. Ihre Umwandlungen beruhen auf der Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms im Sultonring oder eines Wasserstoffatoms im  $\beta$ -Alkylrest<sup>[20]</sup>.

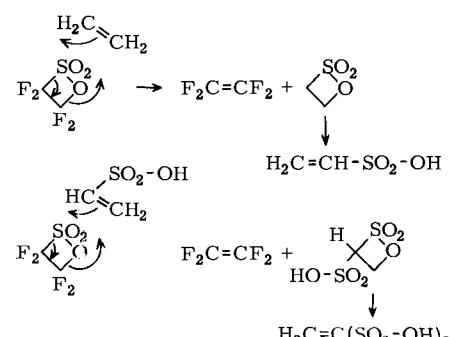


Die erfolglosen Versuche zur Isolierung von  $\beta$ -Sultonen lassen sich durch die leichte Ringöffnung unter Verschiebung des Protons zum Sauerstoff erklären.

Bei der Behandlung der Addukte aus Olefinen und Schwefeltrioxid mit Wasser, Halogenwasserstoffen, Alkoholen, Thiolen und primären oder sekundären Aminen bilden sich  $\beta$ -substituierte Sulfosäuren (48); mit tertiären Aminen erhält man Salze der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Sulfosäuren (49).

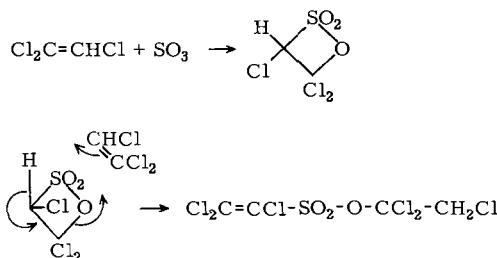


Auch die Bildung der Äthylenbis(sulfosäure) bei der Reaktion von Tetrafluoräthan-sulton mit Äthylen lässt sich über das intermediäre Auftreten von unsubstituiertem  $\beta$ -Sulton erklären (siehe Abschnitt 3.3)<sup>[89]</sup>.



Die Resultate der Umsetzung von brom- und chlorhaltigen Olefinen mit Schwefeltrioxid können auf ähnliche Weise verstanden werden<sup>[11]</sup>.

Wenn im  $\beta$ -Sultonmolekül Wasserstoff in  $\alpha$ -Stellung und Halogen in  $\beta$ -Stellung des Ringes enthalten sind, kann die Reaktion prinzipiell zwei Richtungen nehmen. Bei chlor- oder bromhaltigen  $\beta$ -Sultonen herrschen Reaktionen unter



Protonenverschiebung vor, während bei fluorhaltigen  $\beta$ -Sultonen die Umsetzungen unter Beteiligung von Anionen überwiegen.

## 6. Anwendungsmöglichkeiten

Die fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone sind ungeachtet der Tatsache, daß ihre Erforschung erst 1957 begann, schon gut untersucht, und es sind viele präparative Methoden zu ihrer Synthese ausgearbeitet worden. Aufgrund der guten Zugänglichkeit wurde nach Anwendungsmöglichkeiten gesucht.

So wurde mitgeteilt, daß die aus  $\beta$ -Sultonen hergestellten Derivate der  $\alpha$ -Sulfopolyfluorcarbonsäuren das Wachstum von Mikroorganismen hemmen<sup>[15]</sup>. Dabei zeichnen sich die Derivate (50)–(53) der Fluorsulfonyl-difluoressigsäure durch den größten bakteriziden Effekt aus.



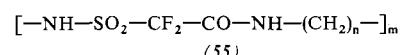
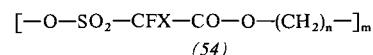
(50),  $\text{R} = \text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$

(51),  $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

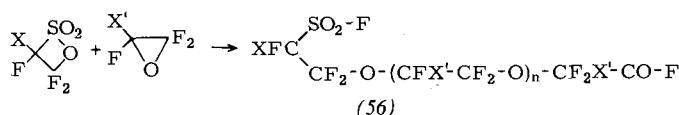
(52),  $\text{R} = \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{F}$

(53),  $\text{R} = \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$

Polyester und Polyamide der  $\alpha$ -Sulfopolyfluorcarbonsäure wie (54) und (55) sind nicht brennbare polymere Materialien<sup>[91]</sup>.

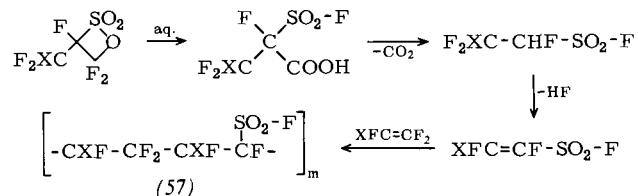


Die Telomerisationsprodukte aus  $\beta$ -Sultonen mit fluorhaltigen Epoxiden sind ebenfalls durch hohe Wärmebeständigkeit charakterisiert<sup>[93, 94]</sup>.

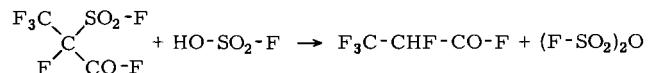


Diese Polymere lassen sich in hochbeständige Ionenaustauscherharze überführen<sup>[93]</sup>. Durch Copolymerisation

von Alkensulfonylfluoriden mit Fluorolefinen wurden ebenfalls Austauscherharze (57) hergestellt<sup>[58]</sup>.



Ferner wurde eine Methode zur Herstellung von Polyfluorcarbonsäuren mit einem  $\alpha$ -Wasserstoffatom und deren Derivaten vorgeschlagen, die auf der Entschwefelung der Sultone und der Derivate der  $\alpha$ -Sulfopolyfluorcarbonsäuren durch Einwirkung von Schwefel-, Fluoroschwefel- oder Chloroschwefelsäure beruht<sup>[86, 95, 96]</sup>.



Schließlich sind die fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone so hygroskopisch, daß sie und auch die Ausgangsfluorolefine als Stabilisatoren für flüssiges Schwefeltrioxid verwendet werden können<sup>[97, 98]</sup>.

Zweifellos werden sich bei der weiteren Erforschung der fluorhaltigen  $\beta$ -Sultone neue Möglichkeiten zu ihrer präparativen und industriellen Anwendung ergeben.

Eingegangen am 5. April 1971 [A 885]

[1a] W. E. Truce u. L. K. Liu, Chem. Ind. (London) 1969, 457.

[1b] V. Regnault, Liebigs Ann. Chem. 25, 32 (1837).

[2] V. Regnault, Liebigs Ann. Chem. 27, 11, 71 (1838).

[3] Ch. Suter: Chemie organischer Schwefelverbindungen (russ.). Verlag Isdatinlit 1950, Bd. 1.

[4] A. P. Terentjew u. L. A. Kasizina: Reaktionen und Methoden zur Erforschung organischer Verbindungen (russ.). 1952, Bd. 2, S. 245.

[5] E. E. Gilbert, Chem. Rev. 62, 549 (1962).

[6] E. E. Gilbert: Sulfierung organischer Verbindungen (russ.). Verlag Chimija, Moskau 1969.

[7] M. Prudhomme, C. R. Acad. Sci. 70, 1137 (1870).

[8] J. Böeseken, G. E. Klammer u. J. G. de Voogt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 32, 15 (1918).

[9] H. Lepouse, Bull. Soc. Chim. Belg. 34, 133 (1925).

[10] A. P. Terentjew, Zh. Org. Khim. 23, 746 (1953).

[11] E. E. Gilbert, US-Pat. 2695308; Chem. Abstr. 49, 12523 (1955).

[12] Jang Hsi Kwei, Acta Chim. Sinica 26, 330 (1957); Chem. Abstr. 52, 15493 (1958).

[13] I. L. Knunjan, M. A. Dmitrijew u. G. A. Sokolski, Urheberschein der UdSSR 116578 (1958).

[14] M. A. Dmitrijew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjan, Khim. Nauka Prom. 3, 826 (1958); Chem. Abstr. 53, 11211 (1959).

[15] D. C. England u. H. Oak, US-Pat. 2852554 (1958); Chem. Abstr. 53, 2253 (1959).

[16] M. A. Dmitrijew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjan, Dokl. Akad. Nauk SSSR 124, 581 (1959).

[17] M. A. Dmitrijew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1960, 847.

[18] D. C. England, M. A. Dietrich u. R. V. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc. 82, 6181 (1960).

[19] C. M. Suter, P. B. Evans u. J. M. Kiefer, J. Amer. Chem. Soc. 60, 538 (1938).

[20] I. L. Knunjan, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Teor. Eksp. Khim. 1, 324 (1965).

[21] A. P. Terentjew u. A. W. Dombrowskaja, Zh. Org. Khim. 19, 1467 (1949).

- [22] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1965, 1655.
- [23] M. A. Belawenzew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 2296.
- [24] G. A. Sokolski, M. A. Dmitrijew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1960, 1231.
- [25] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Urheberschein der UdSSR 175 501 (1964).
- [26] M. A. Belawenzew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1965, 1613.
- [27] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Dmitrijew, Urheberschein der UdSSR 124435 (1959).
- [28] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew, L. I. Ragulin u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 2024.
- [29] M. A. Belawenzew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 2461.
- [30] F. G. Bordwell, M. L. Peterson u. C. S. Rondestvedt, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3945 (1954).
- [31] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Dokl. Akad. Nauk SSSR 159, 135 (1964).
- [32] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1050.
- [33] L. I. Ragulin, P. P. Ropalo, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1754.
- [34] H. H. Gibbs u. M. J. Bro, J. Org. Chem. 26, 4002 (1961).
- [35] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1524.
- [36] G. A. Sokolski u. M. A. Dmitrijew, Zh. Org. Khim. 3I, 1653, 2743, 3025 (1961).
- [37] G. A. Sokolski, Zh. Org. Khim. 32, 1310 (1962).
- [38] M. A. Belawenzew, W. B. Lukjanow, L. I. Ragulin u. G. A. Sokolski, Zh. Org. Khim. 7, 710 (1971).
- [39] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 1076.
- [40] D. P. Craig u. E. A. Magnusson, J. Chem. Soc. 1956, 4895.
- [41] H. L. Roberts, Quart. Rev. Chem. Soc. 15, 30 (1961).
- [42] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Dmitrijew, Urheberschein der UdSSR 116 575 (1958).
- [43] M. A. Dmitrijew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1960, 1035.
- [44] G. A. Sokolski, M. A. Dmitrijew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 621.
- [45] I. L. Knunjanz, M. A. Dmitrijew u. G. A. Sokolski, Urheberschein der UdSSR 116 605 (1958).
- [46] M. A. Dmitrijew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1960, 1227.
- [47] G. A. Sokolski, M. A. Dmitrijew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 1055.
- [48] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 813.
- [49] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 1053.
- [50] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 1468.
- [51] I. L. Knunjanz u. G. A. Sokolski, Urheberschein der UdSSR 134 691 (1960).
- [52] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski, L. I. Ragulin u. A. I. Martynow, Urheberschein der UdSSR 232 273 (1967).
- [53] L. I. Ragulin, A. I. Martynow, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 2220.
- [54] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1289.
- [55] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew, L. A. Markow u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 1565.
- [56] I. L. Knunjanz, Dokl. Akad. Nauk SSSR 55, 227 (1947).
- [57] I. L. Knunjanz, O. W. Kildischiwka u. E. G. Bychowskaja, Dokl. Akad. Nauk SSSR 57, 49 (1949).
- [58] H. H. Gibbs u. R. N. Griffin, US-Pat. 3041 317 (1960).
- [59] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. L. I. Ragulin, Urheberschein der UdSSR 189 842 (1966).
- [60] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 1606.
- [61] G. A. Sokolski, L. I. Ragulin u. I. L. Knunjanz, Dokl. Akad. Nauk SSSR, im Druck.
- [62] G. A. Sokolski u. L. I. Ragulin, Urheberschein der UdSSR 230 137 (1966).
- [63] L. I. Ragulin, P. P. Ropalo, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 1560.
- [64] R. E. Banks, G. M. Haslam, R. N. Haszeldine u. A. Peppin, J. Chem. Soc. 1966, 1171.
- [65] L. I. Ragulin, P. P. Ropalo, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1045; R. Fusco, S. Rossi u. S. Maiorana, Chim. Ind. (Milano) 45, 564 (1963); R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana u. G. Pagani, Gazz. Chim. Ital. 95, 774 (1965).
- [66] G. A. Sokolski, L. I. Ragulin, G. P. Owsiannikow u. Ju. M. Schalaginow, Urheberschein der UdSSR 238 540 (1967).
- [67] G. A. Sokolski, L. I. Ragulin, G. P. Owsiannikow u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1270.
- [68] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew, L. I. Ragulin u. P. P. Ropalo, Urheberschein der UdSSR 232 247 (1967).
- [69] T. J. Wallace, Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 67 (1966).
- [70] G. Opitz, Angew. Chem. 79, 161 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 107 (1967).
- [71] G. Opitz u. D. Bücher, Tetrahedron Lett. 1966, 5263.
- [72] G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, O. Walz u. K. Rieth, Angew. Chem. 78, 604 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1050 (1966).
- [73] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 2020.
- [74] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Urheberschein der UdSSR 166 346 (1963).
- [75] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1965, 1804.
- [76] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 1017.
- [77] I. L. Knunjanz, M. A. Belawenzew, P. P. Ropalo u. G. A. Sokolski, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 1027.
- [78] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Urheberschein der UdSSR 167 170 (1963).
- [79] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Urheberschein der UdSSR 177 880 (1964).
- [80] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Belawenzew, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 1022.
- [81] G. A. Sokolski, Zh. Org. Khim. 2, 951 (1966).
- [82] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1294.
- [83] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew, L. I. Ragulin u. P. P. Ropalo, Urheberschein der UdSSR 196 760 (1965).
- [84] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 373.
- [85] G. A. Sokolski, Zh. Org. Khim. 36, 860 (1966).
- [86] L. I. Ragulin, M. A. Belawenzew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 2220.
- [87] D. C. England u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 33, 816 (1968).
- [88] W. Pirlson in J. Saimons: Fluor und seine Verbindungen (russ.), Verlag Isdatinlit 1953, Bd. 1, S. 397.
- [89] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 625.
- [90] G. A. Sokolski, Zh. Org. Khim. 36, 798 (1966).
- [91] I. L. Knunjanz, G. A. Sokolski u. M. A. Dmitrijew, Urheberschein der UdSSR 125 554 (1959).
- [92] G. A. Sokolski, M. A. Dmitrijew u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 617.
- [93] R. E. Putman u. W. D. Nicoll, US-Pat. 3 301 893 (1963).
- [94] Franz. Pat. 1 406 778 (1965), E. I. du Pont de Nemours.
- [95] L. I. Ragulin, M. A. Belawenzew, G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 2304.
- [96] G. A. Sokolski, M. A. Belawenzew u. L. I. Ragulin, Urheberschein der UdSSR 193 474 (1965).
- [97] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Urheberschein der UdSSR 139 308 (1960).
- [98] G. A. Sokolski u. I. L. Knunjanz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 843.