

ALBRECHT ZAPPEL

Über die Darstellung und Spaltung von Fluorsulfinsäureestern

Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,
Leverkusen a. Rh.

(Eingegangen am 26. Januar 1961)

Herrn Professor J. Goubeau zum 60. Geburtstag gewidmet

Fluorsulfinsäureester werden durch Fluorierung von Chlorsulfinsäureestern mit Kaliumfluorsulfinat dargestellt. Ihre thermische Spaltung ergibt die entsprechenden organischen Fluorverbindungen; sie erfolgt am glattesten in Silbergefäßen in Gegenwart von geringen Mengen von Donatorverbindungen, besonders tertiären Aminen, bei schnellem Erhitzen der Fluorsulfinsäureester auf die Zersetzungstemperatur.

Verglichen mit der Entwicklung auf anderen Gebieten in der Chemie, ist der Bearbeitung der Ester der Fluorsulfinsäure kaum Beachtung geschenkt worden. Dies ist umso verwunderlicher, als ihren Estern — ebenso wie den Chlorsulfinsäureestern bei der Umsetzung von Alkoholen mit Thionylchlorid zu den entsprechenden organischen Chlorverbindungen¹⁾ — als Zwischenprodukten bei der analogen Reaktion eine relativ große Bedeutung für die Herstellung fluororganischer Verbindungen zukommen könnte.

I. DARSTELLUNG DER FLUORSULFINSÄUREESTER

Für die Darstellung dieser Verbindungsklasse liegt die partielle Alkoxylierung von Thionylfluorid nahe, analog der bekannten Darstellung der Chlorsulfinsäureester aus Thionylchlorid und Alkoholen. Diese Reaktion läuft aber mit Thionylfluorid nicht eindeutig ab. Wenn es auch gelingen mag, bei der Einhaltung bestimmter Bedingungen den Austausch eines Fluors am SOF_2 durch Alkoxyyl zu erreichen, so ist die Aufarbeitung der Reaktionsgemische vor allem wegen des Gehaltes an aggressivem Fluorwasserstoff/Alkohol-Gemisch recht mühevoll. Es ist ferner noch an die Alkoxylierung von Thionylchlorofluorid zu denken, die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde.

Gute Ausbeuten an Fluorsulfinsäureestern liefert die Fluorierung von Chlorsulfinsäureestern. Da über die Eigenschaften dieser Ester nichts bekannt war, wurden die Versuche zunächst in Glasgefäßen durchgeführt.

Als Fluorierungsmittel für Chlorsulfinsäure-butylester, der wegen seiner leichten Darstellbarkeit und seines günstig liegenden Siedepunktes als Modellfall gewählt worden war, wurden zunächst Natriumfluorid, Kaliumfluorid und Kaliumfluorsulfinat²⁾ verwendet.

¹⁾ Siehe hierzu: E. W. LEWIS und C. E. BOOZER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 308 [1952]; C. E. BOOZER und E. S. LEWIS, ebenda **75**, 3182 [1953]; C. E. BOOZER und E. S. LEWIS, ebenda **76**, 794 [1954]; E. S. LEWIS und G. M. COPPINGER, ebenda **76**, 796 [1954]; A. STREITWIESER und W. D. SCHÄFFER, ebenda **79**, 379 [1957].

²⁾ F. SEEL, H. JONAS, L. RIEHL und J. LANGER, Angew. Chem. **67**, 32 [1955]; F. SEEL und L. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 [1955].

Wie die Versuche der Tab. 1 zeigen, verhielten sich Natriumfluorid und Kaliumfluorid einander ähnlich, während die Reaktion mit KSO_2F einen anderen Verlauf nahm. Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch analysiert.

Tab. 1. Fluorierungsversuche am Chlorsulfinsäure-butylester
(die Zahlenangaben stellen, auf Butylgruppen bezogen, Mol-% dar)

	in einer Glasapparatur				in einer Silberapparatur	
Fluorierungsmittel	—	KF	NaF	KSO_2F	$\text{KSO}_2\text{F}^{*)}$	$\text{TlF}^{*)}$
$\text{FSO} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$	—	Spuren	Spuren	Spuren	80	46
C_4H_8	1.9	1.4	5	15	Spuren	17
$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$	—	0.3	1	13	—	5.3
$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	88	80	80	—	0.1	5.1
$2\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	—	—	Spuren	—	—	Spuren
Dibutylsulfit	4.5	17	10	58	12	Spuren

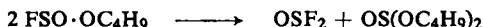
^{*)} Mittelwerte aus zahlreichen Fluorierungsversuchen.

In der ersten Spalte der Tab. 1 ist als Blindversuch das Verhalten von Chlorsulfinsäure-n-butylester unter den Bedingungen der Fluorierungsreaktion zum Vergleich eingetragen.

Nach den Versuchsergebnissen in der Glasapparatur eignet sich KSO_2F am besten zur Fluorierung. Da aber das Glas relativ stark angegriffen worden war, wurde eine Silberapparatur verwendet, in welcher zum Teil hohe Ausbeuten an Fluorsulfinsäure-n-butylester erzielt wurden.

Wie spätere Versuche ergaben, fluorierten bereits längere Zeit gelagerte Präparate von KSO_2F , die nach Ausweis des Röntgenspektrums praktisch nur noch aus Hydrolysen- bzw. Zerfallsprodukten bestanden, ebenso gut wie frisch hergestelltes, relativ reines KSO_2F . KFHF erwies sich zwar als günstiger als handelsübliches Kaliumfluorid, war jedoch dem KSO_2F weit unterlegen.

Entstehung der einzelnen Reaktionsprodukte: Butylchlorid ist durch einfachen Zerfall von Chlorsulfinsäure-butylester entstanden. Die analoge Zersetzungsreaktion des Fluorsulfinsäureesters ist für das entstandene Butylfluorid verantwortlich. Das Buten bildet sich durch Zerfall des Butylhalogenides. Die Tatsache, daß Buten in umso höherem Maße auftritt, je höher der Fluorierungsgrad gewesen ist, legt den Schluß nahe, daß ein derartiger Zerfall besonders bei dem Fluorsulfinsäure-butylester abläuft. Das Dibutylsulfit ist durch Disproportionierung des Halogensulfinsäure-butylesters entstanden.



Zu dieser Reaktion scheint der Fluorsulfinsäure-butylester weit stärker zu neigen als der Chlorsulfinsäureester. Die besonders hohe Ausbeute an Dibutylsulfit bei der Fluorierung von Chlorsulfinsäure-butylester mit KSO_2F in Glasgefäßen ist darauf zurückzuführen, daß die Disproportionierung von Fluorsulfinsäure-butylester durch Glasbestandteile beschleunigt wird.

Die bereits bei Raumtemperatur mäßig schnell ablaufende Disproportionierungsreaktion von Fluorsulfinsäure-n-butylester in Glasgefäßen wurde mit Hilfe von Infrarotaufnahmen verfolgt. Bereits nach 2 Stdn. traten bei einer in einem Glasgefäß aufbewahrten Probe dieser Substanz die bekannten Banden von Dibutylsulfit auf, und nach 24 Stdn. war das ursprüngliche Spektrum des Fluorsulfinsäure-butylesters kaum

noch zu erkennen. In Gefäßen aus anderen Materialien, beispielsweise Polyäthylen, ist die Substanz haltbar.

Die analoge Fluorierung von Chlorsulfinsäure- β -methoxyäthylester, dargestellt aus Glykolmonomethyläther und Thionylchlorid, mit Kaliumfluorsulfinat ergibt ebenfalls in rund 80-proz. Ausbeute den Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylester, $\text{FSO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$.

Der Chlorsulfinsäure- α -carbäthoxyäthylester — hergestellt aus Milchsäure-äthylester und Thionylchlorid — läßt sich mit ca. 70-proz. Ausbeute zum Fluorsulfinsäure- α -carbäthoxyäthylester, $\text{FSO} \cdot \text{OCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, umsetzen.

II. SPALTUNG DER FLUORSULFINSÄUREESTER

Spaltung von Fluorsulfinsäure-butylester

1. *Spaltung ohne Zusätze*

Vermeidet man bei der thermischen Belastung der Halogensulfinsäure-butylester jeden Einfluß durch Zusätze oder durch das Gefäßmaterial, so erweist sich das Fluorderivat stabiler als das Chlorderivat. Während ersteres in einer Silberapparatur stundenlang bei etwa 120° unter Rückfluß gekocht werden kann, beginnt bei letzterem bei der gleichen Temperatur nach 30 Min. die SO_2 -Entwicklung. Nach etwa 1 Stde. bei 120° sind bereits ca. 90% des eingesetzten Esters zerfallen.

Bei stärkerer thermischer Belastung — das Reaktionsgemisch wurde in einem mit Silber ausgekleideten Stabautoklaven etwa 1 Stde. lang auf 170–180° erhitzt — zerfällt auch der Fluorsulfinsäure-butylester quantitativ. Neben Butyl-(1)- und wenig Butyl-(2)-fluorid entsteht hierbei allerdings in der Hauptsache Buten-(1) (s. Tab. 2).

Tab. 2. Produkte der thermischen Zersetzung des Fluorsulfinsäure-butylesters (in Mol-%) in einer Silberapparatur

	120°	120°	*) bis 180°
Temp.	120°	120°	bis 180°
Zeit in Stdn.	5	5	1
Unzersetzt	88	78.5	—
C_4H_8	0.7	0.3	56
1- $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$	0.2	0.2	23
2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$	0.2	1.8	5.6
$\text{OS}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	—	—	—

In geringen Mengen bildet sich Di-n-butyläther.

*) Autoklavenversuch

2. *Acceptorverbindungen als Katalysatoren*

Die Wirkung von Acceptormolekülen dürfte mit der Addition der freien Elektronenpaare des Estersauerstoffs des Fluorsulfinsäureestermoleküls an die Elektronenlücke des Acceptors zusammenhängen. Dabei wird die S—O-Bindung und außerdem die O—C-Bindung geschwächt, was in erhöhtem Maße Isomerisierung und Olefinabspaltung zur Folge hat. Der Zerfall verläuft in Anwesenheit von Lewis-Säuren als Acceptorverbindungen außerordentlich rasch. In den meisten Fällen war bereits nach wenigen Minuten eine Sumpftemperatur von 200° erreicht.

Die Disproportionierungsreaktion tritt unter diesen Bedingungen in weit geringerem Maße auf. Wie Tab. 3 zeigt, haben verschiedene Acceptoren eine ähnliche Wirkung auf die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches.

Tab. 3. Produkte der thermischen Zersetzung des Fluorsulfinsäure-butylesters (in Mol-%) in Gegenwart von Elektronenacceptoren

Zeit (Min.)	25	30	13	34	10	25
Temp.	190°	200°	200°	200°	200°	200°
Zusatz	BF ₃ -Ätherat	AlF ₃	AlCl ₃ *)	SnF ₂	SnCl ₂ *)	ZnCl ₂ *)
Unzersetz	—	—	—	—	—	—
C ₄ H ₈	42.8	24.6	40.8	36.6	37.3	40.4
1-C ₄ H ₉ F	9.6	14.8	15.2	17.7	20.8	15.4
2-C ₄ H ₉ F	25.8	21.2	15.5	18.7	21.5	10.5
OS(OC ₄ H ₉) ₂	—	9	Spuren	—	Spuren	12

*) wasserfrei

3. Spaltung in Gegenwart von Donatorverbindungen

Die Wirkung von Donatorverbindungen dürfte auf der Anlagerung des freien Elektronenpaares des Moleküls an das elektrophile, zentrale S-Atom des Fluorsulfinsäureesters beruhen. Dadurch werden die benachbarten SF- und SOCR-Bindungen geschwächt³⁾. Der Donatorzusatz müßte demnach sowohl die Disproportionierungsreaktion als auch den Zerfall des Moleküls begünstigen. Welche Reaktion den Vorrang erhält, hängt von der Wahl der Reaktionsbedingungen, vor allen Dingen der Temperatur, ab. Bei den Versuchen unter Normaldruck, bei denen wegen des langsamen Zerfalls einige Zeit in Gegenwart eines tertiären Amins bei der Rückflußtemperatur von ca. 120° des unzersetzten Esters erhitzt wird, ehe die Sumpftemperatur weiter ansteigt, erhält man Dibutylsulfid mit 15–30 Mol-%, d. h. die Disproportionierungsreaktion ist zu 30–60% beteiligt. In diesem Temperaturbereich ist also die Zerfallsreaktion mit der Disproportionierung anteilmäßig vergleichbar. Bei höheren Temperaturen tritt sie in den Vordergrund.

Hohe Ausbeuten an Butyl-(1)-fluorid erreicht man bei raschem Erhitzen auf ca. 180° in einem Silber-Autoklaven. Hierdurch gelingt es, die Disproportionierungsreaktion zu unterdrücken. Man erhält Butyl-(1)-fluorid in reproduzierbaren Ausbeuten von ca. 80%. An Donatorverbindungen eignen sich z. B. Pyridin, Tributylamin und am besten Dimethylanilin (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. Produkte der thermischen Zersetzung des Fluorsulfinsäure-butylesters (in Mol-%) in Gegenwart von Tributylamin (TBA) und Dimethylanilin (DMA)

Zeit (Stdn.)	2	1	1	1	1
bei Temp.	120°	120°	180° *)	120°	200° *)
Zeit (Stdn.)	1/4	1	—	1/2	—
bis Temp.	200°	200°	**)	200°	**)
Zusatz 1 %	TBA	TBA	TBA	DMA	DMA
Unzersetz	—	Spuren	—	—	—
C ₄ H ₈	4.2	3	1.5	1.3	2.8
1-C ₄ H ₉ F	53.2	34	75.6	63.3	88.6
2-C ₄ H ₉ F	0.4	2.6	—	—	—
OS(OC ₄ H ₉) ₂	15.4	23.2	Spuren	13.9	Spuren

*) Autoklavenversuche **) Zeit bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur 1 Stde.

³⁾ Dieser Effekt ist aus den Molekülspektren beispielsweise der Anlagerungsverbindungen von Bor- oder Aluminiumhalogeniden an Amine oder Ammoniak bekannt. Die Schwächung zeigt sich in einer Erniedrigung der Frequenzen, die den betreffenden Bindungen zugeordnet werden, s. u. a. J. GOUBEAU und H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 126 [1947].

Versuche in einem Edelstahl-Autoklaven erbringen wesentlich schlechtere Ausbeuten an Butylfluorid. Hier wirkt die Gefäßwand vermutlich durch Bildung geringer Mengen von Halogeniden als Acceptor (s. w. oben). Dies führt zur erhöhten Bildung von Buten und Butyl-(2)-fluorid.

Spaltung von Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylester

Grundsätzlich ähnlich verhalten sich der Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylester und der Fluorsulfinsäure- α -carbäthoxyäthylester. Allerdings treten hier auf Grund der reaktionsfähigen Gruppen des organischen Substituenten Nebenreaktionen ein.

1. Spaltung ohne Zusätze

Beim Erhitzen von Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylester unter Normaldruck erreicht man nur eine Sumpftemperatur von 138°. Bei dieser Temperatur haben sich nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß nur etwa 10% der Substanz zersetzt. Ähnlich dem Verhalten des Fluorsulfinsäure-butylesters ändert sich das Bild völlig, wenn man die Zersetzung in einem Autoklaven durchführt, der höhere Temperaturen erlaubt. Bei 200° erreicht man vollständigen Zerfall des Fluorsulfinsäureesters und erhält den gesuchten β -Fluoräthyl-methyl-äther in einer Ausbeute von 10–20% und Methylfluorid mit ca. 10-proz. Ausbeute. Der Reaktionsrückstand besteht aus einer schwarzen, harzartigen, Fluor und Schwefel enthaltenden Masse. Die Eliminierung des Methylfluorids erfolgt wahrscheinlich aus einer cyclischen Übergangsform heraus, in der das elektrophile Schwefelatom dem Äthersauerstoff koordiniert ist.

Zum Unterschied von Fluorsulfinsäure-butylester, bei dessen Zerfall stets Buten-(1) entsteht, ist hier bei keinem Versuch Vinylmethyläther als mögliches Reaktionsprodukt einer Olefinspaltung nachzuweisen, jedoch ist denkbar, daß er unter den Bedingungen des Zerfalls polymerisiert.

2. Spaltung in Gegenwart von Acceptorverbindungen

In Gegenwart von Acceptoren (BF_3 -Ätherat, AlCl_3 und SnCl_2) steigt die Sumpftemperatur im Zersetzungsgefäß in wenigen Minuten auf 200°, ohne daß bei Rückflußtemperatur der Ausgangssubstanz eine Verzögerung des Temperaturanstiegs beobachtet wird.

Als gasförmige Verbindungen entstehen in der Hauptsache SO_2 neben CH_3F und SOF_2 . Auch hier findet man keinen Vinylmethyläther. β -Fluoräthyl-methyl-äther hat sich nicht gebildet.

Der Rückstand (ca. 30 Gew.-% des Eingesetzten) besteht nach der IR-Aufnahme aus $\text{OS}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ neben wenig $\text{FSO}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$.

Der Zerfallsmechanismus des Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylesters in Anwesenheit von Acceptoren ist anscheinend recht kompliziert, da das Acceptormolekül in diesem Falle sowohl an dem Äthersauerstoffatom des organischen Restes als auch an dem Sauerstoffatom der $\text{S}-\text{O}-\text{C}$ -Bindung angreifen kann.

3. Spaltung in Gegenwart von Donatorverbindungen

Der Angriff des Donators kann nur am elektrophilen S-Zentralatom erfolgen. Der Zerfall verläuft daher relativ einfach. In guten Ausbeuten entsteht der gesuchte β -Fluoräthyl-methyl-äther, wenn man den Temperaturbereich, in dem die Disproportionierungsreaktion abläuft, rasch überwindet und die Substanz bei höheren Tem-

peraturen zersetzt. In diesem Punkte verhält sich der Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylester weitgehend analog dem -butylester. Die in Tab. 5 zusammengefaßten Ergebnisse veranschaulichen deutlich den Unterschied der Zerfallsreaktion unter Normaldruck, d. h. bei längerer Reaktionszeit und ca. 130–140° sowie bei höheren Drucken, d. h. beim schnellen Erhitzen auf 180–200°.

Tab. 5. Produkte der thermischen Zersetzung von Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylester (in Mol-%) in Gegenwart von Tributylamin (TBA) und Dimethylanilin (DMA)

Einsatz in Mol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5
Temp.	130°	180°	180°	180°	180°	180°	200°
Zeit (Std.)	8	1	1	1	1	1 $\frac{1}{2}$	2
Druck (max.) at	—	16	15	15	27	30.5	48.5
Unzersetzt	—	—	—	—	—	—	—
FCH ₂ ·CH ₂ ·OCH ₃	—	ca. 50	76	40.2	41.6	55	63.3
CH ₃ F	Spuren	2.5	2	6.9	8.8	6.4	7.4
OS(OCH ₂ ·CH ₂ ·OCH ₃) ₂	93	—	—	—	—	—	—
Katalysator	TBA	DMA	TBA	TBA	TBA	TBA	TBA

Spaltung von Fluorsulfinsäure- α -carbäthoxyäthylester

1. Spaltung ohne Zusätze

Diese Verbindung entspricht in ihrem Verhalten bei der Zersetzung den beiden anderen untersuchten Sulfinsäureestern. Wegen seines höheren Siedepunktes erreicht man bei der Zersetzung unter Normaldruck eine Sumpftemperatur von ungefähr 180°. Nach 3 stdg. Erhitzen auf diese Temperatur erhält man:

87 Mol-% Unzersetztes
 12.5 Mol-% Spaltung in SO₂
 0.5 Mol-% Spaltung in C₂H₅F
 0.9 Mol-% Disproportionierung

Die Versuchstemperatur von 180° reicht also für den gewünschten Zerfall noch nicht aus. Das Äthylfluorid ist durch Spaltung der Carbäthoxygruppe entstanden, wobei ähnliche theoretische Gesichtspunkte wie bei der Zersetzung des Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylesters eine Rolle spielen dürften. Auch in diesem Fall ist die Ausbildung eines Übergangsrings durch Addition des Estersauerstoffes der Carbäthoxygruppe an das elektrophile Schwefelatom denkbar. Die dadurch bedingte Schwächung der SF- und O—C₂H₅-Bindungen begünstigt die Abspaltung von C₂H₅F.

α -Fluor-propionsäure-äthylester als gewünschtes Reaktionsprodukt der Spaltungsreaktion



konnte nicht nachgewiesen werden. Auch Acrylsäure-äthylester als Produkt einer möglichen „Olefinspaltung“ des β -Fluor-propionsäure-äthylesters entstand nicht.

2. Spaltung in Gegenwart von Acceptorverbindungen

Ähnlich wie bei der entsprechenden Zersetzung von Fluorsulfinsäure- β -methoxyäthylester hat auch hier der Acceptor durch das Vorhandensein der SOC- und der COC₂H₅-Gruppen mehrere Angriffsmöglichkeiten am Molekül.

Als Folge hiervon verläuft der Zerfall ebenfalls uneinheitlich.

Bei der Erhitzung von $\text{FSO} \cdot \text{OCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit 1% BF_3 -Ätherat — ca. 2 Stdn. bei 140° Sumpftemperatur —, erhält man an gasförmigen Produkten:

SO_2 73%; SOF_2 6%; $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ 12%

In dem öligen Rückstand sind $\text{OS}[\text{OCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ und wenig α -Fluorpropionsäure-äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHF} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, enthalten.

3. Spaltung in Gegenwart von Donatorverbindungen

Der Zerfall durch Erhitzen in Gegenwart von tertiären Aminen zeigt den gleichen Verlauf wie bei den beiden anderen untersuchten Fluorsulfinsäureestern. Auch hier treten die begünstigte Disproportionierungs- und Zerfallsreaktion in Konkurrenz. Schnelles Erhitzen im Autoklaven begünstigt die Zerfallsreaktion. In der Tab. 6 sind die Ergebnisse von zwei Versuchen im Autoklaven und einem unter Normaldruck durchgeführten nebeneinandergestellt.

Tab. 6. Produkte der thermischen Zersetzung von Fluorsulfinsäure- α -carbäthoxyäthylester (in Mol-%) in Gegenwart von Dimethylanilin

Einsatz	0.3 Mol	0.3 Mol	0.1 Mol
Temp.	200°	200°	140°
Zeit (Stdn.)	2	2	6
Druck	27 at	26 at	—
Unzersetzt	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	6	4.5	—
C_2H_4	1.1	0.5	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHF} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	62.6	53	Spuren
$\text{OS}[\text{OCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$	Spuren	Spuren	40.5

Herrn Dr. H. JONAS bin ich für sein Interesse und für anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet. An der Arbeit sind ferner die Herren Dr. W. SYBERTZ und K. H. PÜTZ durch die massenspektrographischen Analysen, die Herren Dr. W. MEISE, A. HENS und H. LANTERMANN (†) durch die Aufnahmen der IR-Spektren beteiligt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allg. Vorschrift zur Darstellung der Chlorsulfinsäureester: Man läßt unter Eiskühlung die organische Hydroxylverbindung und Thionylchlorid im molaren Verhältnis 1:1 gleichzeitig unter intensivem Rühren zusammenfließen. Nach der Vereinigung wird bis zur Vertreibung des noch gelösten Chlorwasserstoffs auf ca. 40° erwärmt und anschließend sofort destilliert. Je nach dem Siedepunkt des Chlorsulfinsäureesters empfiehlt es sich, die Destillation sofort i. Vak. durchzuführen. Man erhält ohne Schwierigkeiten in mehr als 80-proz. Ausbeute den Chlorsulfinsäureester. Als Nebenprodukt entsteht das entsprechende Dialkylsulfid. In Tab. 7 sind die physikalischen Eigenschaften und Analysenergebnisse der neu dargestellten Verbindungen beschrieben.

Die *Fluorsulfinsäureester* wurden in einer Silberapparatur, bestehend aus einem Reaktionsgefäß mit Temperaturmeßstutzen und einer Kolonne mit Fraktionieraufsatz und Abnahmegefäßen, dargestellt. Die einzelnen Apparaturteile waren mit durch Teflonscheiben gedichteten Flanschen verbunden.

Fluorsulfinsäure-n-butylester: 150 g *Chlorsulfinsäure-n-butylester* wurden mit 248 g KSO_4F (83-proz.) gut durchmischt, 2 Stdn. auf 100° erhitzt und anschließend bei ca. 30 Torr trocken-

destilliert. Nach der Fraktionierung des Rohdestillates wurden 108 g reiner *Fluorsulfinsäure-n-butylester* (80% d. Th.) erhalten. Der Ester siedet bei 112° unter Normaldruck; 80°/197 Torr. Er läßt sich in Silbergefäßen stundenlang ohne wesentliche Zersetzung unter Rückfluß kochen. In Kunststoff-Flaschen (Polyäthylen) ist er haltbar.

$C_4H_9FO_2S$ (140.2) Ber. C 34.3 H 6.43 F 13.56 S 22.85

Gef. C 34.6 H 6.46 F 13.6 S 22.7

Fluorsulfinsäure-β-methoxyäthylester: 108 g (0.68 Mol) *Chlorsulfinsäure-β-methoxyäthylester* wurden mit 170 g KSO_2F (83-proz.) 3 Stdn. auf 100° erhitzt und der Sumpf anschließend bei ca. 50 Torr bis zur Trockne erhitzt. Die Fraktionierung des Rohdestillates ergab 71 g (0.5 Mol) *Fluorsulfinsäure-β-methoxyäthylester* (73% d. Th.), Sdp.₅₀ 64°, Sdp.₂₀₀ 96°. Der Ester, eine wasserklare, erstickend riechende Flüssigkeit, ist in Polyäthylenflaschen haltbar.

$C_3H_7FO_3S$ (142.0) Ber. C 25.4 H 4.94 F 13.4 S 22.5

Gef. C 25.47 H 4.95 F 13.4 S 22.8

Fluorsulfinsäure-α-carbäthoxyäthylester: 1 Mol *Chlorsulfinsäure-α-carbäthoxyäthylester* wurde mit 2 Mol gut pulverisiertem KSO_2F 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei ca. 15 Torr bis zu einer Sumpftemperatur von 150° abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des Rohprodukts ergab 70% d. Th. an *Fluorsulfinsäure-α-carbäthoxyäthylester*, einer klaren Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 64°, Sdp._{4.5} 47°, die in Polyäthylengefäßen unverändert aufbewahrt werden kann.

$C_5H_9FO_4S$ (184.2) Ber. C 32.6 H 4.89 F 10.35 S 17.38

Gef. C 32.6 H 4.74 F 10.2 S 17.4

Spaltungsversuche

Die Versuche unter Atmosphärendruck wurden in einer ähnlichen Silberapparatur durchgeführt wie die Darstellung der Fluorsulfinsäureester. Für die Zersetzung bei Überdruck wurde ein mit Silber ausgekleideter Stabautoklav verwendet. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden mit einer Drehbandkolonne hoher Trennwirkung, die gasförmigen Zersetzungsprodukte mit einer automatischen Podbielniak-Kolonne, die an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen war, getrennt. Die gasförmigen Fraktionen wurden massenspektrographisch analysiert. Nachdem die Massenspektrogramme der reinen Komponenten aufgenommen worden waren, konnten die Rohgasgemische mit großer Genauigkeit massenspektrographisch analysiert werden.

Von allen dargestellten Substanzen wurden Infrarotspektren aufgenommen.

Tab. 7. Übersicht über die dargestellten Chlorsulfinsäureester

	Sdp./Torr	a) n_D^{20} b) d_4^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
				C	H	Cl	S
Chlorsulfinsäure-β-methoxyäthylester	62°/5	a) 1.4640 b) 1.293	$C_3H_7ClO_3S$ (158.5)	Ber. 22.7 Gef. 23.4	4.42 4.58	22.4 21.9	20.02 19.85
Bis-β-methoxy-äthylsulfid	112°/4	a) 1.4414 b) 1.172	$C_6H_{14}O_5S$ (198.0)	Ber. 36.4 Gef. 36.18	7.08 7.08		16.1 16.0
Chlorsulfinsäure-α-carbäthoxyäthylester	65°/3	a) 1.4580 b) 1.274	$C_5H_9ClO_4S$ (200.5)	Ber. 29.95 Gef. 30.08	4.48 4.62	17.72 17.5	16.0 15.8
Bis-α-carbäthoxy-äthylsulfid	134°/1	a) 1.4410 b) 1.174	$C_{10}H_{18}O_7S$ (282.0)	Ber. 42.6 Gef. 42.62	6.4 6.51		11.35 11.2