

Notiz / Notes

Zur Darstellung von Nonafluorbutansulfonsäureestern

Markus Frasch, Wolfgang Sundermeyer* und Joachim Waldi

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 15. Februar 1992

Key Words: Nonafluorbutanesulfonic acid, alkyl and silyl esters / Alkylation / Silylation

Preparation of Esters of Nonafluorbutanesulfonic Acid

A series of new alkyl (**2a–e**), silyl (**6a–l**), germyl (**7**) and stannyl esters (**8a, b**) of nonafluorbutanesulfonic acid has been prepared by different methods (A–I) e.g. $C_4F_9SO_2OR$ [$R = Me, Et, CH_2CF_3, CH_2CCl_3, CF_3, GeMe_3, SnMe_3, SnEt_3$] and

$C_4F_9SO_2OSiR_3$ [$R = Me, Et, iPr, Bu, H, F, Cl, Ph, Ph_2Me, PhMe_2, Cl_2Me$]. These compounds are useful and extremely powerful alkylating or silylating reagents.

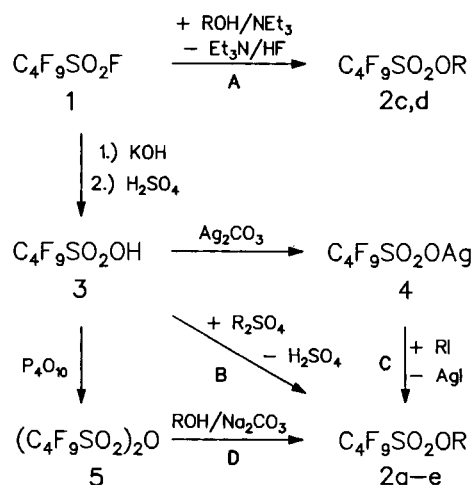
Zur Alkylierung oder Silylierung C–H-acider Verbindungen wie zum Beispiel Sulfone oder Disulfone, die keine einer Enol-Form entsprechende Struktur aufweisen, bedarf es extrem starker Alkylierungs-/Silylierungs-Reagentien^[1,2]. Hierzu haben sich Ester der Perfluoralkansulfonsäuren wegen der sehr guten nucleofugen Eigenschaften der Sulfonsäure-Reste als besonders geeignet erwiesen, wobei bisher vornehmlich die Trifluormethansulfonsäureester (Triflate) verwendet wurden^[3]. Wir konnten zeigen, daß die Ester der Nonafluorbutansulfonsäure (Nonaflate) wegen deren noch höherer Acidität weitaus günstiger bei Substitutionsreaktionen an beispielsweise cyclischen Sulfonen einsetzbar sind^[2,4]. Höhere Ausbeuten gegenüber den Triflaten sowie günstigere Trennmöglichkeiten wegen der geringeren Flüchtigkeit der Nonaflate sprechen ebenso für deren künftig breitere Anwendung wie die technische Zugänglichkeit der Säure **3**^[5,6]. Wir beschreiben hier zunächst die Darstellung einer Reihe von Alkyl-, Silyl-, Germyl- und Stannylestern von **3**, über deren Verwendung später berichtet wird^[7].

Ergebnisse und Diskussion

Nonafluorbutansulfonsäure-alkylester 2a–e: Direkt aus dem bei der technischen Elektrofluorierung von Sulfolen anfallenden Säurefluorid **1**^[5] lassen sich nur Ester solcher Alkohole darstellen, die elektronegative Substituenten aufweisen (Methode A; zur Darstellung von **2d** siehe auch Lit.^[8]). Ethanol beispielsweise bildet unter diesen Bedingungen Diethylether, da gebildetes **2b** das Ethanolat-Ion – aus Ethanol und Triethylamin entstanden – schneller ethyliert, als dieses Anion mit **1** zu weiterem Ester **2b** reagiert. Einen besonders günstigen Zugang zu den bei Raumtemperatur stabilen Alkylestern fanden wir in der Reaktion des jeweiligen Dialkylsulfats mit **3** (Methode B; vgl. hierzu auch Lit.^[9]). Die Ester **2a** und **2b**^[10] erhält man außerdem über das Silber-Salz **4** mit Alkylidenen (Methode C), auf welche Weise auch der Trifluormethylester **2e** – viel einfacher als über das Hypochlorit von **3**^[11] – darstellbar ist. Schließlich führt auch die Reaktion des Säureanhydrids **5**^[10] mit entsprechenden Alkoholen zu den Estern **2a–d** (Methode D).

Nonafluorbutansulfonsäure-silyl-, -germyl- und -stannylester 6a–l, 7, 8a, b: Zur Darstellung dieser zum Teil äußerst Hydrolyse-empfindlichen und nur bei tieferen Temperaturen beständigen Ester mußten andere Methoden herangezogen werden. Untersuchungen

über die Spaltbarkeit der Silicium–Element-Bindung (Si–E) hatten früher gezeigt, daß in der Reihenfolge $E = Ph > Cl > H \gg$ Alkyl eine deutliche Reaktivitätsabstufung zu beobachten ist^[12,13]. Entsprechend konnten wir aus den Phenylsilanen $PhSiX_3$ [$X = H, F, Cl$] und **3** unter Benzol-Abspaltung bei milden Reaktionsbedingungen und mit guter Ausbeute die Nonaflate **6f–h** darstellen (Methode E). Diese in bezug auf das Phenylsilan als Protodesilylierung bezeichnete Reaktion^[13–16] wurde nun auch auf Trihalogen(phenyl)silane angewendet.



Tab. 1. Synthesemethoden für Nonafluorbutansulfonsäure-alkylester

	R	Methode	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/Torr)
2a	CH ₃	B/C/D	69/96/56 ^[a]	75/40 (Lit ^[11] ; 155/760)
2b	CH ₂ CH ₃	B/C/D	67/92/52 ^[b]	27–29/1.2 (Lit ^[1] ; 83–90/760)
2c	CH ₂ CF ₃	A/D	52/54	42–45/16
2d	CH ₂ CCl ₃	A/D	40/81 ^[c]	59 (Schmp.) (Lit ^[8] ; 58–59) 30/0.01 (Subl.)
2e	CF ₃	C	51 ^[d]	94–96/760 (Lit ^[11] ; 93.6/760)

Lit.-Ausb.: ^[a] 80%. — ^[b] 50%. — ^[c] 90%. — ^[d] Nicht bestimmt.

Die zu **6a** führende Umsetzung von **3** mit Chlortrimethylsilan (vgl. auch Lit.^[2]) bildet eine weitere Synthesealternative für Trialkylsilylester (Methode F). Mit dieser Variante konnte erstmals ein Nonaflat mit zwei elektrophilen Si-Atomen (**6e**) als interessanter Synthesebaustein^[7] dargestellt werden. Mehrfach am Silicium-Atom Chlor-substituierte Alkylsilane können durch Wahl entsprechender Äquivalente an **3** partiell ausgetauscht werden, wie das Beispiel **6i** zeigt. Die Reaktion von **3** mit Tetraalkylsilanen ermöglicht ebenfalls einen Zugang zu **6a**^[17] und **6b** (Methode G). Besonders hat sich diese Variante zur Synthese der Nonaflate der höheren Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems bewährt wie bei **7** und **8a, b**. Schließlich fanden wir analog zu unserem oben beschriebenen Weg in der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)sulfat^[18] mit **3** einen besonders ausbeutegünstigen Weg zu **6a**, der auch mit anderen Silylsulfaten gangbar sein dürfte (Methode H).

Silylester, die Phenyl-Gruppen enthalten, können wegen der oben erwähnten Benzol-Abspaltung nicht direkt mit **3** erhalten werden. Hier bietet sich wieder das Silber-Salz **4** zur Reaktion mit Chlorsilanen oder -stannanen an (Methode I). Wenngleich mit geringerer Ausbeute, konnten so die Nonaflate **6j–l** erhalten werden, die zwar spektroskopisch eindeutig identifiziert, wegen ihrer extremen Hydrolyse-Empfindlichkeit jedoch nicht einer Elementaranalyse unterworfen werden konnten. Der erste Hydrolyse-Schritt führt offenbar zum Disiloxan, beispielsweise **6j** zu $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$. Die gleich-

zeitig freigesetzte Säure **3** reagiert dann unter Benzol-Abspaltung mit den Phenyl-Gruppen zum Disiloxan **9**. Ein weiterer Nachweis für **6h–l** erfolgte daher über Umsetzungen mit Phenyllithium (in Benzol), oder Methyl- oder *n*-Butyllithium (in Diethylether) zu den entsprechenden Organosilanen, die anhand ihrer bekannten Spektren und physikalischen Daten identifiziert wurden^[19–22].

Aus den gemessenen ²⁹Si-Signalen der Silylester **6a–j**, die aufgrund der stark entschirmenden Wirkung des Säure-Restes bei tiefem Feld zu finden sind, wird deutlich, welche hohe Säurestärke **3** aufweist. Innerhalb der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie stellen Nonafluorbutansulfonsäure-trialkylsilylester Extremwerte mit den geringsten Abschirmungen dar. Im Falle der Ester mit Silicium–Halogen-Bindungen tritt dagegen eine weitaus stärkere Abschirmung des ²⁹Si-Kerns auf. Diese stärkere Abschirmung muß auf die Rolle des Silicium-Atoms als Elektronenakzeptor in einer 3d_π–2p_π-Bindung zurückgeführt werden^[23,24]. Ebenso wie den 2p-Orbitalen des Sauerstoff-Atoms wird den p-Orbitalen der Fluor-, weniger denen der Chlor-Atome die Fähigkeit zugeschrieben, mit den 3d-Orbitalen des Silicium-Atoms π-Bindungen (Rückbindungen) einzugehen. Die ermittelten δ-Werte lassen erkennen, daß die in den Halogen-haltigen Silyestern **6g–i** vorhandene Rückbindung die stark entschirmende Wirkung des Sulfonyl-Restes kompensiert.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten uns Sachmittel, die Bayer AG, die BASF AG und Degussa Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

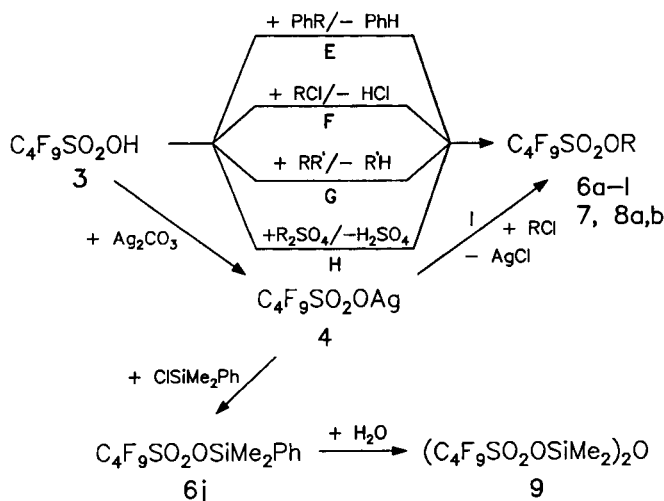
Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt. Die Tetraalkyl-Verbindungen von Silicium, Germanium und Zinn wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die destillierten oder sublimierten Produkte. – IR: IFS 88 Bruker. – NMR (interner Standard: TMS für ¹H, ¹³C und ²⁹Si; CCl₃F für ¹⁹F; Multiplizitäten: non = Nonett, dodec = Dodecett): Jeol FX-90 Q. – MS: VG 7070. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Nonafluorbutansulfonsäure-alkylester 2a–e. – *Methode A:* 0.10 mol Alkohol, gelöst in 40 ml absol. Dichlormethan, werden bei 40°C innerhalb von 10 min mit 10.1 g (0.10 mol) Triethylamin versetzt. Bei –35°C werden dann während 45 min 0.14 mol frisch destilliertes **1** zugetropft. Es bildet sich ein zweiphasiges Gemisch. Die Kühlung wird entfernt, und man erhält nach 1 h eine orangefarbene, klare Lösung. Nach 15stdg. Rühren wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der nun dunkle flüssige Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Zur Aufarbeitung von bei Raumtemp. festen Nonaflaten muß das Reaktionsgemisch mit 100 ml eiskaltem Wasser zersetzt werden. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 14 mit 10proz. wäßriger NaOH-Lösung wird ein Niederschlag erhalten, der durch Sublimation gereinigt wird.

Methode B: 10.0 g (33.3 mmol) **3** und 16.7 mmol des gewählten Dialkylsulfats werden 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Methode C: Zu 10.0 g (24.6 mmol) **4**, gelöst in 200 ml absol. Benzol, werden bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 50.0 mmol des jeweiligen Alkyljodids getropft. Nach 72 h wird das gebildete Silberiodid abfiltriert und gewaschen, das Benzol bei 100 Torr entfernt und der ölige braune Rückstand destilliert.



Tab. 2. Synthesemethoden für Nonafluorbutansulfonsäure-silyl-, -germyl- und -stannylester

R	Methode	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/Torr)
6a SiMe ₃	F/G/H/I	96/92/97/76 ^[a]	70–72/12 (Lit ^[1] : 70/10)
6b SiEt ₃	F/G/I	89/91/62	51–54/0.4
6c Si(iPr) ₃	F	73	70/0.2
6d Si(nBu) ₃	F	94	92/0.2
6e SiMe ₂ CH ₂ SiMe ₂ CH ₂	F	98	132/5
6f SiH ₃	E/I	80/6	30/5
6g SiF ₃	E	41 ^[b]	92–95/760 (Lit ^[11] : 92.1/760)
6h SiCl ₃	E/F	72/60	58–59/13
6i SiMeCl ₂	F	55	72–73/20
6j SiMe ₂ Ph	I	78	74–77/10 ^{–3}
6k SiMePh ₂	I	78	145/10 ^{–3}
6l SiPh ₃	I	67	170/10 ^{–3}
7 GeMe ₃	G	76	56–57/0.2
8a SnMe ₃	G/I	95/79	85 (Schmp.)
8b SnEt ₃	G	100	58–59 (Schmp.)

Lit.-Ausb.: ^[a] 92%. – ^[b] Nicht bestimmt.

Methode D: Zu 10.0 g (17.2 mmol) **5**, gelöst in 30 ml absol. Dichlormethan, wird bei -15°C Natriumcarbonat [2.12 g (20 mmol)] und anschließend während 10 min der entsprechende Alkohol (17.0 mmol) gegeben. Man läßt 12 h bei Raumtemp. rühren, filtriert und wäscht anschließend mit 50 ml eiskaltem Wasser. Die organische Phase wird zweimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Ester durch fraktionierende Destillation erhalten (**2d** fällt hierbei fest an).

Nonafluorbutansulfonsäure-silyl-, -germyl und -stannylester 6a–l, 7, 8a,b. — **Methode E:** In 30 ml absol. Chloroform werden 33.0 mmol des entsprechenden Phenylsilans vorgelegt und bei Raumtemp. innerhalb 10 min mit 10.0 g (33.3 mmol) **3** versetzt. Es bildet sich ein zweiphasiges Gemisch, das 3 h bei 50°C gerührt wird. Die dann klare einphasige Mischung wird nach Entfernen des Lösungsmittels zweimal über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Methode F: Zu 10.0 g (33.3 mmol) **3** werden während 20 min unter starkem Rühren 60 mmol des gewählten Chlorsilans getropft. Es setzt sofort HCl-Entwicklung ein. Bei 50 – 70°C wird so lange gerührt, bis keine HCl-Entwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 12 h). Danach wird das Reaktionsgemisch fraktionierend destilliert.

Methode G: In 50 ml absol. Chloroform werden zu 10.0 g (33.3 mmol) **3** bei 0°C innerhalb 1 h 33.0 mmol eines Tetraalkylsilans, -germans oder -stannans getropft. Es setzt augenblicklich eine Alkan-Entwicklung ein. Bei Raumtemp. wird noch 12 h gerührt und dann nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert oder umkristallisiert.

Methode H: 50.0 mmol Bis(trialkylsilyl)-sulfat werden unter starkem Rühren während 45 min mit 30.0 g (100 mmol) **3** versetzt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend destilliert.

Methode I: Zu 10.0 g (24.6 mmol) **4** in 150 ml absol. Benzol wird bei Raumtemp. unter Lichtausschluß eine äquimolare Menge eines Chlorsilans oder -stannans, gelöst in 20 ml Benzol, getropft. Nach 3tägigem Rühren wird 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend das gebildete Silberchlorid abgenutscht. Der Niederschlag wird mit absol. Benzol gewaschen, und die vereinigten organischen Phasen werden bei vermindertem Druck über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert.

Nonafluorbutansulfonsäure-methylester (2a): Darstellung nach Methode B, C und D. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.23$ (s, CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3 F, CF_3CF_2), -110.9 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.9 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.3 (non, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 62.0$ (s, CH_3), 95.7 – 136.1 (m, C_4F_9). — Weitere spektroskopische Daten siehe Lit.^[11].

Nonafluorbutansulfonsäure-ethylester (2b): Darstellung nach Methode B, C und D. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2999\text{ cm}^{-1}$ (w), 1416 (s), 1299 (m), 1255 (vs), 1219 (vs), 1199 (vs), 1142 (vs), 1069 (w), 1039 (m), 988 (m), 932 (m), 735 (w), 697 (w), 592 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.46$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$, 3 H), 4.60 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1\text{ Hz}$, 2 H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3 F, CF_3CF_2), -111.6 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.8 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.3 (non, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.8$ (s, CH_2CH_3), 74.6 (s, CH_2CH_3), 98.1 – 134.6 (m, C_4F_9). — MS (70 eV), m/z (%): 329 (1.2) [$\text{M}^+ + 1$], 29 (100).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_9\text{O}_3\text{S}$ (328.2) Ber. C 21.96 H 1.54 S 9.77
Gef. C 22.20 H 1.73 S 10.00

Nonafluorbutansulfonsäure-2,2,2-trifluorethylester (2c): Darstellung nach Methode A und D. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2994\text{ cm}^{-1}$ (w),

1433 (vs), 1354 (s), 1289 (vs), 1204 (vs), 1145 (vs), 1127 (vs), 1034 (vs), 964 (s), 736 (s), 590 (s), 486 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.66$ (q, $^3J_{\text{H,F}} = 7.3\text{ Hz}$, 2 H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -75.2$ (t, $^3J_{\text{H,F}} = 7.3\text{ Hz}$, 3 F, CH_2CF_3), -81.4 (non, 3 F, CF_3CF_2), -110.1 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.3 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.2 (non, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 69.6$ (q, $^2J_{\text{C,F}} = 40.3\text{ Hz}$, CH_2CF_3), 121.9 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 276.0\text{ Hz}$, CH_2CF_3), 98.1 – 137.0 (m, C_4F_9). — MS (70 eV), m/z (%): 147 (26.3) [$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_2^+$], 69 (100). $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (382.1) Ber. C 18.86 H 0.53 S 8.39
Gef. C 18.82 H 0.72 S 8.51

Nonafluorbutansulfonsäure-2,2,2-trichlorethylester (2d): Darstellung nach Methode A und D. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3038\text{ cm}^{-1}$ (m), 1411 (vs), 1385 (m), 1358 (m), 1298 (m), 1272 (m), 1234 (s), 1198 (vs), 1141 (vs), 1083 (m), 984 (s), 737 (m), 720 (m), 700 (m), 493 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.89$ (s, 2 H). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -81.1$ (non, 3 F, CF_3CF_2), -110.5 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.6 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.3 (non, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 81.7$ (s, CCl_3), 92.0 (s, CH_2CCl_3), 97.9 – 135.5 (m, C_4F_9). — MS (70 eV), m/z (%): 395 (19.5) [$\text{M}^+ - 35$], 69 (100).

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{F}_9\text{O}_3\text{S}$ (431.5) Ber. C 16.70 H 0.47 Cl 24.65 S 7.43
Gef. C 16.85 H 0.65 Cl 24.41 S 7.58

Nonafluorbutansulfonsäure-trifluormethylester (2e): Darstellung nach Methode C. In einem Bombenrohr (Volumen 100 ml) werden in eine Lösung von 10.0 g (24.6 mmol) **4** in 50 ml absol. Benzol bei -196°C 6.00 g (30.6 mmol) Iodtrifluormethan kondensiert. Nach Zuschmelzen des Rohres wird 8 h auf 100°C erhitzt, wobei langsam ein gelber Niederschlag von Silberiodid ausfällt. Nach Abkühlung wird das Bombenrohr geöffnet, und alle flüchtigen Bestandteile werden i. Hochvak. entfernt. Durch fraktionierende Destillation wird **2e** als farblose Flüssigkeit erhalten. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -53.5$ (t, 3 F, CF_3OSO_2), -81.4 (non, 3 F, CF_3CF_2), -111.9 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.0 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.2 (non, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — Weitere spektroskopische Daten siehe Lit.^[11].

Nonafluorbutansulfonsäure-trimethylsilylester (6a): Darstellung nach Methode F, G, H und I. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2969.9\text{ cm}^{-1}$ (w), 1396.2 (s), 1355.7 (m), 1264.1 (vs), 1219.8 (vs), 1141.7 (vs), 1069.3 (m), 1040.4 (m), 1028.8 (m), 972.9 (m), 847.6 (s), 740.5 (m), 668.2 (m), 623.9 (m), 594.9 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.49$ (s). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3 F, CF_3CF_2), -112.6 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.3 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -125.9 (non, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.9$ (s, SiCH_3), 95.7 – 135.1 (m, C_4F_9). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 45.2$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 357 (12.0) [$\text{M}^+ - 15$], 69 (100). — Für weitere spektroskopische Daten siehe Lit.^[14].

Nonafluorbutansulfonsäure-triethylsilylester (6b): Darstellung nach Methode F, G und I. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2959\text{ cm}^{-1}$ (m), 2879 (m), 1356 (s), 1299 (vs), 1256 (vs), 1219 (vs), 1192 (vs), 1173 (s), 1139 (vs), 1067 (vs), 1029 (m), 808 (m), 741 (s), 700 (m), 667 (s), 623 (m), 540 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.96$ (m, CH_2CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3 F, CF_3CF_2), -112.4 (dodec, 2 F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.6 (dodec, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.3 (non, 2 F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.9$ (s, CH_2CH_3), 5.3 (s, CH_2CH_3), 98.4 – 134.5 (m, C_4F_9). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 45.5$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 385 (14.5) [$\text{M}^+ - 29$], 69 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{O}_3\text{SSi}$ (414.4) Ber. C 28.99 H 3.65 S 7.74
Gef. C 28.89 H 3.84 S 7.46

Nonafluorbutansulfonsäure-triisopropylsilylester (6c): Darstellung nach Methode F. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2953\text{ cm}^{-1}$ (w), 1387 (w), 1355 (w), 1219 (vs), 1139 (vs), 1069 (w), 1017 (m), 808 (w), 668 (w), 596 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ [m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3 F, CF_3CF_2), -111.8 (dodec, 2 F,

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, -121.5 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.3 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 12.6$ (s, CH_3), 16.7 (s, CH), 98.3 – 137.6 (m, C_4F_9). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 42.3$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 441 (100) [$\text{M}^+ - 15$].

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{F}_9\text{O}_3\text{Si}$ (456.2) Ber. C 34.21 H 4.64
Gef. C 34.05 H 4.74

Nonafluorbutansulfonsäure-tributylsilylester (6d): Darstellung nach Methode F. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2962\text{ cm}^{-1}$ (vs), 2931 (vs), 2876 (vs), 1467 (m), 1392 (vs), 1354 (s), 1291 (m), 1202 (vs), 1141 (vs), 1084 (m), 1040 (s), 1017 (s), 967 (vs), 805 (s), 739 (vs), 594 (s), 486 (m). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.88$ – 1.30 (m, C_4H_9). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3F, CF_3CF_2), -112.6 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.7 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.4 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.5$ (s, CH_2CH_3), 14.4 (s, CH_2CH_3), 25.9 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.0 (s, SiCH_3), 95.6 – 136.2 (m, C_4F_9). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 43.0$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 441 (70.4) [$\text{M}^+ - 57$], 56 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{F}_9\text{O}_3\text{Si}$ (498.5) Ber. C 38.55 H 5.46 S 6.43
Gef. C 38.33 H 5.68 S 5.94

1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-1,4-butandiyl-bis(nonafluorbutansulfonat) (6e): Darstellung nach Methode F. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2965\text{ cm}^{-1}$ (w), 1392 (m), 1356 (m), 1240 (vs), 1221 (vs), 1201 (vs), 1142 (vs), 1067 (m), 808 (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.46$ (s, 12H), 0.87 (s, 4H). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 6F, CF_3CF_2), -112.5 (dodec, 4F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.7 (dodec, 4F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.4 (non, 4F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -2.14$ (s, CH_3Si), 7.22 (s, SiCH_3), 98.1 – 133.6 (m, C_4F_9). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 43.3$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 742 (0.6) [M^+], 86 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_{18}\text{O}_6\text{Si}_2$ (742.6) Ber. C 22.65 H 2.17 S 8.64
Gef. C 23.46 H 2.31 S 8.42

Nonafluorbutansulfonsäure-silylester (6f): Darstellung nach Methode E und I. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.35$ (s, $^1J_{\text{H,Si}} = 253\text{ Hz}$). — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -81.2$ (non, 3F, CF_3CF_2), -110.6 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -120.8 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -125.9 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -23.7$ (q, $^1J_{\text{Si,H}} = 253\text{ Hz}$). — MS (70 eV), m/z (%): 111 (100) [$\text{SO}_3\text{SiH}_3^+$].

Nonafluorbutansulfonsäure-trifluorsilylester (6g): Darstellung nach Methode E. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3F, CF_3CF_2), -111.3 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.6 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.4 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$), -153.6 (s, 3F, OSiF_3). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 97.9$ – 136.2 (m, C_4F_9). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -90.6$ (s).

Nonafluorbutansulfonsäure-trichlorsilylester (6h): Darstellung nach Methode E und F. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1429\text{ cm}^{-1}$ (s), 1356 (m), 1299 (s), 1255 (vs), 1217 (vs), 1139 (vs), 1036 (m), 1029 (m), 943 (s), 741 (m), 637 (s), 592 (m). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.2$ (non, 3F, CF_3CF_2), -109.9 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.0 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.1 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 98.8$ – 136.2 (m, C_4F_9). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -38.2$ (s, SiCl_3). — MS (70 eV), m/z (%): 397 (8.2) [$\text{M}^+ - 35$], 69 (100).

Nonafluorbutansulfonsäure-dichlor(methyl)silylester (6i): Darstellung nach Methode F. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2921\text{ cm}^{-1}$ (w), 1419 (vs), 1356 (s), 1295 (s), 1245 (vs), 1139 (vs), 1066 (m), 1037 (s), 1015 (m), 944 (vs), 807 (vs), 741 (s), 594 (vs), 496 (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (s, 3H). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.3$ (non, 3F, CF_3CF_2), -111.0 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.5 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.3 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.9$ (s, $^1J_{\text{C,Si}} = 95\text{ Hz}$, SiCH_3), 98.1 – 136.7 (m, C_4F_9). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -2.2$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 397 (4.1) [$\text{M}^+ - 15$], 113 (100).

Nonafluorbutansulfonsäure-dimethyl(phenyl)silylester (6j): Darstellung nach Methode I. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1392\text{ cm}^{-1}$ (s), 1220 (vs), 1145 (vs), 810 (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.43$ (s, 6H, CH_3), 7.19 (m, 3H, Phenyl), 7.37 (m, 2H, Phenyl). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.1$ (non, 3F, CF_3CF_2), -112.3 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.2 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.0 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — MS (70 eV), m/z (%) = 434 (4.3) [M^+], 281 (100).

Nonafluorbutansulfonsäure-methyl(diphenyl)silylester (6k): Darstellung nach Methode I. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1439\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1400 (vs), 1355 (vs), 1190–1265 (vs), 1135 (vs), 955 (vs), 808 (vs), 738 (vs). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s, 3H, CH_3), 7.54 (m, 6H, Phenyl), 7.65 (m, 4H, Phenyl). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.3$ (non, 3F, CF_3CF_2), -112.1 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.6 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.3 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -2.0$ (s, SiCH_3), 128.4 (s, Phenyl), 130.4 (s, Phenyl), 131.9 (s, Phenyl), 134.4 (s, Phenyl). — MS (70 eV), m/z (%): 496 (5.3) [M^+], 78 (100).

Nonafluorbutansulfonsäure-triphenylsilylester (6l): Darstellung nach Methode I. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.53$ (m, 6H, Phenyl), 7.64 (m, 9H, Phenyl). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.1$ (non, 3F, CF_3CF_2), -111.6 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.3 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.2 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — MS (70 eV), m/z (%): 558 (1.4) [M^+], 69 (68.9) [CF^+].

Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von 6h–l mit Organolithium-Verbindungen: 5.0 mmol **6h–l** in 20 ml Benzol oder Diethylether werden bei 10°C mit der äquimolaren Menge einer Organolithium-Verbindung versetzt. Nachdem man die Lösung 4 h bei Raumtemp. gerührt hat, wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 30 ml Ether extrahiert. Es wird mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand entweder destilliert oder mittels SC [neutrales Al_2O_3 , Petrolether (Siedebereich 60 – 70°C)] gereinigt.

Nonafluorbutansulfonsäure-trimethylgermylester (7): Darstellung nach Methode G. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2990\text{ cm}^{-1}$ (w), 1358 (vs), 1299 (vs), 1221 (vs), 1142 (vs), 1070 (s), 1029 (s), 833 (s), 804 (s), 742 (s), 670 (s), 620 (s), 599 (m), 528 (m). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.83$ [s, $^2J_{\text{H,Ge}} = 57.4\text{ Hz}$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$]. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3F, CF_3CF_2), -113.3 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.8 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.4 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.45$ (s, GeCH_3), 97.0 – 135.2 (m, C_4F_9). — MS (70 eV), m/z (%): 403 (31.7) [$\text{M}^+ - 15$], 119 (100).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_9\text{GeO}_3\text{S}$ (416.8) Ber. C 20.17 H 2.18 S 7.69
Gef. C 20.49 H 2.25 S 7.69

Nonafluorbutansulfonsäure-trimethylstannylester (8a): Darstellung nach Methode G und I. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1276\text{ cm}^{-1}$ (s), 1255 (vs), 1219 (s), 1193 (m), 1139 (s), 1069 (s), 808 (s), 741 (m), 701 (m), 669 (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.78$ (s, $^2J_{\text{H,Sn}} = 65\text{ Hz}$). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.4$ (non, 3F, CF_3CF_2), -113.8 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -122.0 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -126.4 (non, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$). — MS (70 eV), m/z (%): 449 (44.0) [$\text{M}^+ - 15$], 165 (100). $\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_9\text{O}_3\text{Sn}$ (462.9) Ber. C 18.16 H 1.96 S 6.93
Gef. C 18.37 H 2.17 S 6.76

Nonafluorbutansulfonsäure-triethylstannylester (8b): Darstellung nach Methode G. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$ (w), 1358 (m), 1299 (s), 1275 (vs), 1255 (vs), 1219 (vs), 1193 (s), 1139 (s), 1069 (s), 808 (m), 742 (m), 670 (s), 534 (m). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (m, CH_2CH_3). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.3$ (non, 3F, CF_3CF_2), -113.4 (dodec, 2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$), -121.9 (dodec, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$),

–126.4 (non, 2F, CF₂CF₂SO₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): = 477 (100) [M⁺ – 29].

C₁₀H₁₅F₉O₃SSn (504.9) Ber. C 23.78 H 2.99 S 6.35
Gef. C 23.67 H 3.21 S 6.25

Oxybis(dimethylsilylen)-bis(nonafluorbutansulfonat) (9): 3.0 g (6.9 mmol) **6j** werden vorsichtig mit wasserhaltigem Benzol hydrolysiert und anschließend destilliert; Ausb. 1.2 g (24%), Sdp. 95–110°C/10^{–3} Torr. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1410 cm^{–1} (vs), 1358 (vs), 1275 (vs), 1208–1195 (s, br.), 1145 (vs), 1042 (s), 1020 (s), 953 (s), 831 (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.56 (s, CH₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –81.3 (non, 3F, CF₃CF₂), –112.4 (dodec, 2F, CF₃CF₂CF₂), –121.7 (dodec, 2F, CF₂CF₂CF₂), –126.4 (non, 2F, CF₂CF₂SO₃). – MS (70 eV), *m/z* (%): 715 (43.9) [M⁺ – 15], 431 (100).

[1] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
G. Simchen, in *Advances in Silicon Chemistry* (Ed.: G. L. Larson).
JAI Press, Greenwich, Connecticut, **1991**, p. 189.

[2] U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3378.

[3] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, Th. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1.

[4] M. Frasch, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1805.

[5] P. Voss, H. Niederprüm (Bayer AG), DOS 1912738, **1970**, (*Chem. Abstr.* **1970**, *73*, P 130629e).

[6] H. Niederprüm, H. Bürger, F. Heyder, G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **1979**, *13*, 251.

[7] M. Frasch, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, geplante Publikation.

[8] G. Reitz (Bayer AG), DOS 2440272, **1976** (*Chem. Abstr.* **1976**, *84*, P 164193a).

[9] C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3673.

[10] L. R. Subramanian, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1465.

[11] K. K. Johri, D. D. DesMarteau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5081.

[12] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1.

[13] W. Uhlig, A. Tschach, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, C1.

[14] D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755.

[15] C. Earborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 43.

[16] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2405.

[17] U. Finke, H. H. Moretto, H. Niederprüm, H. Vorbrüggen (Bayer AG), DOS 2803125, **1979** (*Chem. Abstr.* **1979**, *91*, P 193412w).

[18] M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2446.

[19] A. N. Nesmeyanow, R. K. Freidlina, E. T. Chukovskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1957**, *112*, 271.

[20] H. S. Booth, A. A. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2662.

[21] E. Larson, E. v. Gilse v. d. Paals, *Sven. Kem. Tidskr.* **1951**, *63*, 177.

[22] H. Gilman, H. W. Melvin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 4050.

[23] B. K. Hunter, L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1399.

[24] G. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 293.

[82/92]