

Received: January 23, 1985; accepted: March 3, 1985

REAKTIONEN VON FLUORALKENEN

II. ÜBER REAKTIONEN VON F-HEPT-1-EN MIT S-NUCLEOPHILEN

U. GROB⁺ und G. ENGLER

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für
Organische Chemie, Rudower Chaussee, DDR-1199 Berlin (D.D.R.)

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reaktion von F-Hept-1-en mit Natriumsulfit wird F-Hept-2-ensulfonat-Natrium gebildet, dessen Struktur durch ¹⁹F-NMR-Untersuchungen bestätigt wurde. Bei der Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit wird als Konkurrenzreaktion zusätzlich intramolekulare Addition unter Bildung des 2H-F-Alkansulfonats beobachtet. Die Oberflächenspannungen der gebildeten Sulfonate wurden gemessen.

SUMMARY

F-hept-1-ene reacted with sodium sulfite with formation of sodium F-hept-2-ensulfonate, exclusively. Its structure was confirmed by means of ¹⁹F-NMR. In the case of the acidic sodium hydrogen sulfite intra-molecular addition took place besides allylic substitution. The surface tensions of the aqueous solutions of the products were measured.

EINLEITUNG

Perfluoralkansulfonate, als ein spezieller Typ anionischer Fluortenside, sind auf Grund ihrer chemischen und thermischen Stabilität sowie der Grenzflächeneigenschaften industriell vielseitig einsetzbar. Die Herstellung gelingt z. B. durch elektrochemische Fluorierung nach dem Simons-Prozeß [1].

⁺ Anschrift: Zentralinstitut für Anorganische Chemie der AdW
der DDR, Rudower Chaussee, DDR-1199 Berlin (D.D.R.)

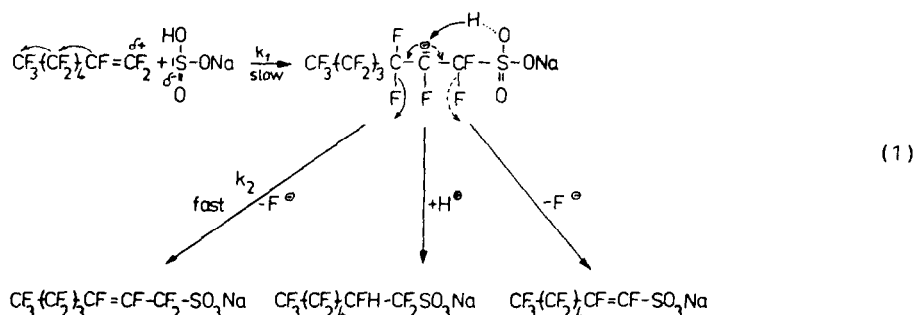
Ausgehend von F-Alkenen bietet sich jedoch mit der Bisulfitreaktion ein einfaches und billiges Verfahren zur Herstellung dieser perfluorierten Verbindungen an [2] [3].

Der sich aus der Elektronenpaarabstoßung ergebende $+\pi$ -Effekt und der Induktionseffekt $-I$ der Fluorsubstituenten erzeugen einen Elektronenmangel an der Doppelbindung von F-Alkenen. Damit werden diese, im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffalkenen, elektrophil, und die bevorzugte Reaktion ist die mit Nucleophilen. Mit Sauerstoff-Nucleophilen reagiert F-Hept-1-en bevorzugt unter Bildung des transtständigen Allylsubstitutionsprodukts [4]. Addition und Vinylsubstitution laufen als Nebenreaktionen ab.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

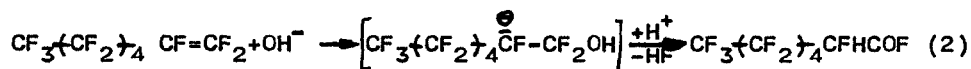
Das ambidente Sulfitanion reagiert am Schwefelatom als dem Zentrum größter Nucleophilie mit F-Hept-1-en unter Ausbildung der chemisch sehr stabilen C-S-Bindung. Mit unseren Versuchen konnten wir zeigen, daß die Reaktionen mit Natriumsulfit und Natriumhydrogensulfit zu unterschiedlichen Produkten führen.

Während mit Natriumhydrogensulfit ein Gemisch von Additions- und Allylsubstitutionsprodukten gebildet wird, ergibt das basische Natriumsulfit ausschließlich die e-Form des Allylsubstitutionsprodukts. Im Gegensatz zu Miller [5] wird diese Reaktion nicht als ein konzertierter Reaktionsablauf in Form von S_N2' angenommen, sondern als eine 2-Schritt-Reaktion im Sinne einer Additions-Eliminierung über ein intermediäres Carbanion. Das Auftreten von Additions- und Substitutionsprodukten im Reaktionsgemisch kann als ein Hinweis für einen Carbanionmechanismus gelten.



Die in Gleichung (1) formulierte mögliche Bildung des Vinylsubstitutionsprodukts kann bei diesen Umsetzungen nicht beobachtet werden. Für die Entstehung des Additionsprodukts im Falle der Hydrogensulfitreaktion wird eine intramolekulare Protonenwanderung von der Hydroxylgruppe zum Carbanionzentrum formuliert. Die gewinkelte Struktur der Kohlenstoffkette und die freie Drehbarkeit der betreffenden Bindungen machen diesen Reaktionsablauf im LOWRIE-Modell stereochemisch anschaulich.

Bedingt durch die Löslichkeitsverhältnisse, insbesondere durch die Anwesenheit eines anorganischen Salzes, wird zur Gewährleistung quasihomogener Reaktionsbedingungen im Lösungsmittelgemisch Isopropanol-Wasser gearbeitet. Damit ist die Möglichkeit für Nebenreaktionen gegeben, z. B. für die hydrolytische Reaktion durch das schwache Nucleophil OH^- .



Diese Reaktion ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da das sehr starke Nucleophil Sulfit diese Konkurrenzreaktion zurückdrängt. Das in der Reaktion gebildete Fluoralkensulfonat wirkt wegen seiner starken Grenzflächenaktivität reaktionsbeschleunigend im Sinne einer Phasentransferkatalyse. Dieser Effekt bedingt gute Ausbeuten in vertretbaren Reaktionszeiten.

Nach ^{19}F -FT-NMR-Untersuchungen liegt bei der Reaktion von F-Hept-1-en mit Natriumsulfit ausschließlich das F-Hept-2-ensulfonat-Natrium der e-Form vor.

Die Kopplungskonstante $I(\text{AB})$ des AB-Typ-Spektrums der Doppelbindung beträgt 139,5 Hz (e-Isomer). Die CF_2 -Gruppe (7) spaltet in ein Doppeldublett (DD) mit $I(5,7) = 12,1$ Hz und $I(6,7) = 24,4$ Hz auf. Die chemische Verschiebung beträgt -109,60 ppm. Sie ist im Vergleich zur analogen Gruppierung in F-Alkenylalkylethern [4] $\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2\text{O}$ -69,58 ppm stark zu höherem Feld verschoben, was auf die Elektronegativitätsunterschiede von Sauerstoff und Schwefel in den betreffenden Verbindungen zurückzuführen ist. Die CF_2 -Gruppe (4) spaltet entsprechend der chemischen Umgebung erwartungsgemäß in ein Quartett von Triplette auf.

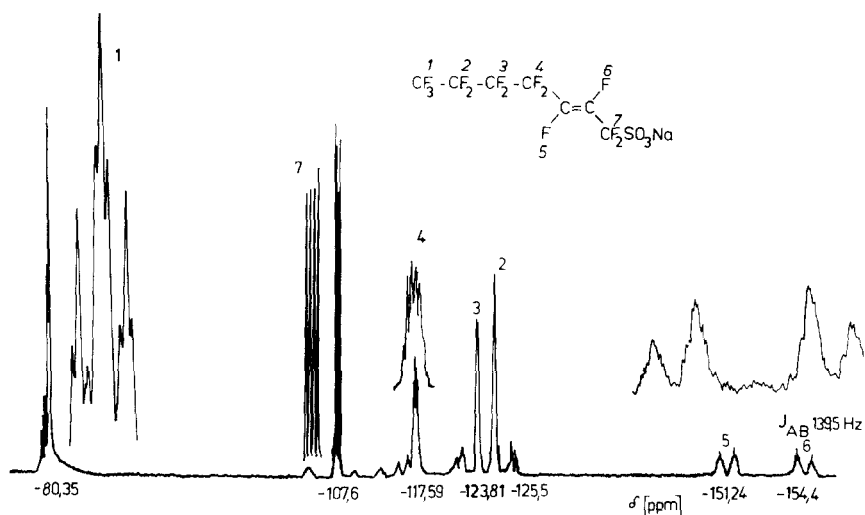


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum des F-Hept-2-ensulfonat-Natrium

Aus grenzflächenchemischer Sicht stellen so hergestellte F-Alkensäulfonate sehr stabile Fluortenside dar, die geeignet sind zur Anwendung in Feuerlöschmitteln und in der Galvanotechnik. Im Vergleich zum analogen Benzenesulfonat [4] liegt jedoch die CMC höher und die maximale Grenzflächenspannungserniedrigung von 27 mN/m ist geringer.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Darstellung und Reinigung von F-Hept-1-en wird auf [4] verwiesen. Die ^{19}F -NMR-Untersuchungen wurden mit dem hochauflösenden Spektrometer BS 567 der Fa. Tesla/ČSSR bei 94,1 MHz mit der PFT-Technik durchgeführt. Die Datenerfassung und Verarbeitung erfolgte mit dem Rechner ADT 4300. Die chemischen Verschiebungswerte sind bezogen auf Freon 11 als Standard.

Die Grenzflächenspannungen der wäßrigen Lösungen wurden nach Einstellung des Gleichgewichtszustands in PTFE-Schalen mit der Ringmethode nach DUNOY bestimmt.

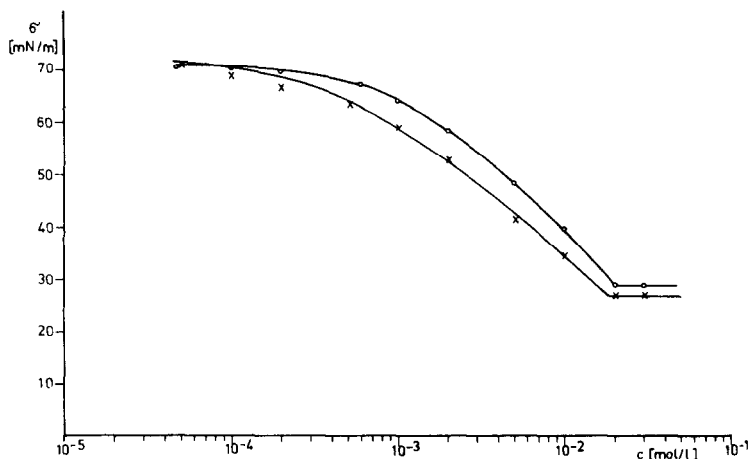


Abb. 2. Oberflächenspannungskurven von wäßrigen Natrium-F-Heptenylsulfonaten durch Umsetzungen mit Na_2SO_3 (o) bzw. NaHSO_3 (x)

Reaktion von F-Hept-1-en mit Natriumsulfit

76 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol) werden im Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 160 ml Wasser und 160 ml Isopropanol, gelöst. Nach Zugabe von 20 g (0,057 mol) F-Hept-1-en wird mit aufgesetztem Intensivkühler 14 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach werden die Lösungsmittel bis zur Trockene abdestilliert und der Rückstand im Exsikkator getrocknet. Das gepulverte Salzgemisch wird zur Entfernung der anorganischen Salze im Soxhlet 15 Stunden mit Isopropanol extrahiert. Die klare Extraktionslösung wird eingedampft, und nach Trocknung werden 17,6 g des F-Heptensulfonats als weißes kristallines Salz in einer Ausbeute von 71 % erhalten.

IR: C=F 1100 – 1300 cm^{-1} , vs; Doppelbindung wegen symmetrischer e-Form IR-inaktiv,

Elementaranalyse:

Ber.: S 7,39; Na 5,29; F 56,89

Gef.: S 7,80; Na 5,90; F 56,56

Reaktion von F-Hept-1-en mit Natriumhydrogensulfit

20,8 g (0,2 mol) NaHSO_3 werden in einem Gemisch von 80 ml Wasser und 80 ml Isopropanol gelöst. 20 g (0,057 mol) F-Hept-1-en werden tropfenweise zugegeben und im Weiteren nach obiger Vorschrift verfahren. Die Ausbeute an Sulfonat beträgt 78 % (19,3g).

^{19}F -NMR-Untersuchungen bestätigen die Existenz sowohl des Allylsubstitutionsprodukts als auch des Additionsprodukts. Aus den Intensitäten der Signale ergibt sich für beide Produkte annähernd die gleiche Konzentration.

CF_3^-	- 81,08 ppm, Intensität 1 (Addition)
	- 81,26 ppm, Intensität 1,2 (Allyl-Sub.)
$-\text{CF}=\text{CF}- \vee \text{AB}$	- 153,13 ppm; I(AB) 138,5 Hz;
$-\text{CFH}-$	- 209,57 ppm, I(FH) 53 Hz
$-\text{CF}_2^-$	- 117,54 bis - 126,01 ppm;
$-\text{CF}_2-\text{S}-$	- 109,49 ppm

Die CFH-Gruppierung des Additionsprodukts erzeugt gegenüber den benachbarten CF_2 -Gruppen $-\text{CF}_2-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ magnetische Inäquivalenz und damit ein AB-Spinsystem (δ -108 bis -114 ppm; I(AB) \sim 240 Hz), das nicht im Detail bestimmt wurde.

LITERATUR

- 1 T. Gramstad und R.N. Hazeldine, J. Chem. Soc. (1957) 2640.
- 2 P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, K. Lunkwitz, D. Prescher und J. Schulze, DD-PS 131 555 (1978);
A. Ferse, K. Lunkwitz, P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, D. Prescher und J. Schulze, Plaste u. Kautschuk 25 (1978) 388.
- 3 J. Hutchinson, Fette, Seifen, Anstrichmittel 76 (1974) 158; GB-PS 1 155 607 1966/1969 (JCJ).
- 4 U. Groß und W. Storek, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 457.
- 5 W.T. Miller, J.H. Fried und H. Goldwhite, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 3091.