

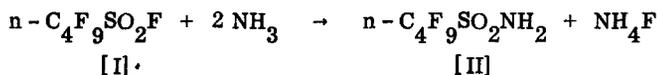
Perfluorbutylsulfonyl-Verbindungen (1)

H. W. Roesky

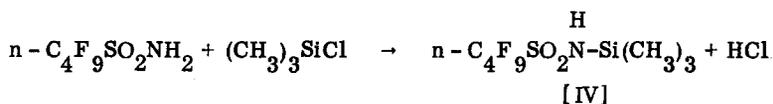
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (Deutschland)

(Received 1 June 1970)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Fluorsulfonylverbindungen (2) haben wir Umsetzungen mit Perfluorbutylsulfonylfluorid [I] durchgeführt (3). Dabei interessierte uns, welchen Einfluss die Perfluoralkylgruppe auf Substitutionsreaktionen ausübt. Zum besseren Vergleich haben wir mit Ammoniak das Säureamid [II] hergestellt.

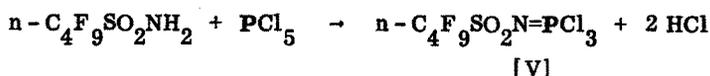


[II] löst sich sehr gut in Diäthyläther und lässt sich dadurch leicht vom mitentstehenden NH_4F abtrennen. Infolge des starken -I-Effektes der Perfluorbutylgruppe sind die Amidprotonen sehr sauer. Diese Tatsache äussert sich in einer starken chemischen Verschiebung zu niederen Feldstärken beim $n-C_4F_9SO_2NH_2$, $\delta_H = -5.9$ ppm. Vergleichsweise erhält man für das FSO_2NH_2 , $\delta_H = -6.1$ ppm und für das $CF_3SO_2NH_2$, $\delta_H = -6.4$ ppm. Lässt man die Amide mit Thionylchlorid reagieren, so beobachtet man eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe FSO_2NH_2 , $CF_3SO_2NH_2$, $n-C_4F_9SO_2NH_2$. Für die Perfluorbutylverbindung [III] ist eine Kochzeit von einer Woche erforderlich. In Gegenwart von Triäthylamin kann man bei [II] ein Proton gegen eine Trimethylsilylgruppe austauschen.

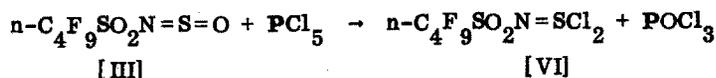


Beide Verbindungen [III, IV] haben gemeinsam, dass sie sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sind. Dabei bildet sich sofort das Amid zurück.

Mit überschüssigem PCl_5 reagiert [II] zur Trichlorphosphoranylidenverbindung. Zum vollständigen Abspalten des Chlorwasserstoffs sind Temperaturen von über $100^\circ C$ erforderlich (4).

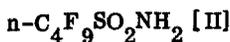


[III] reagiert mit PCl_5 bei Raumtemperatur exotherm unter Abspaltung von Phosphoryl-trichlorid.



In weiteren Experimenten soll versucht werden, ein oder beide Protonen durch Metallatome zu ersetzen.

Experimentelles



In einem 500 ml Zylinder werden 0.5 Mol [I] (3) und 1.5 Mol NH_3 bei $-80^\circ C$ einkondensiert. In einer Schüttelmaschine wird der Zylinder langsam erwärmt. Bei etwa $+10^\circ C$ setzt eine exotherme Reaktion ein. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird überschüssiges NH_3 abgeblasen und der feste Rückstand mit Äther extrahiert. Ausbeute: 127 g (85 %). Schmelzpunkt: $65-66^\circ C$. Der Festkörper lässt sich im Ölpumpenvakuum bei $60-70^\circ C$ sublimieren.

Analyse: $C_4H_2F_9NO_2S$ (299.11)

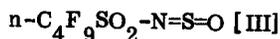
Ber. C 16.06 H 0.67 F 57.18 N 4.68 S 10.79

Gef. C 16.2 H 0.7 F 57.4 N 4.7 S 10.9

Das IR-Spektrum wurde als Suspension in Nujol aufgenommen: ≈ 3450 m, ≈ 3300 m, 1550 s, 1390 sst, 1295 m, 1260 m, 1235 sst, 1186 sst, 1140 st, 1130 m, 1042 m, 1012 s, 930 s, 840 s, 804 m, 703 s, 740 m, 700 m, 650 m, 625-595 m, 575 s, 532 s, 440 m cm^{-1} .

Eine Auswertung der IR-Spektren ist nicht möglich, da die (CF)- und die (S=O)-Valenzschwingungen im gleichen Frequenzbereich liegen. Sie werden ausserdem noch von den Schwingungen der Substituenten überlagert z.B. der (S=N)- und (P=N)-Valenzschwingung.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen ergeben jeweils 4 Multipletts. Nur die endständigen perfluorierten Gruppen zeigen gut aufgelöste Spektren höherer Ordnung. Hier ist die Angabe von Kopplungskonstanten möglich. Die mittelständigen Gruppen sind nicht mehr aufgelöst. Es wurde deshalb auf eine Auswertung ganz verzichtet.



0.1 Mol [II] werden mit überschüssigem SOCl_2 0.35 Mol acht Tage lang am Rückfluss erhitzt. Danach wird das SOCl_2 im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert. Sdp. $38\text{--}40^\circ\text{C}$ bei 0.01–0.02 Torr. Ausbeute: 21 g (62 %)

Analyse: $\text{C}_4\text{F}_9\text{NO}_3\text{S}_2$ (344.17)

Ber. C 13.92 F 49.54 N 4.06 O 13.90 S 18.58

Gef. C 13.9 F 49.8 N 4.1 O - S 18.5

Das IR-Spektrum wurde in kapillarer Schichtdicke zwischen NaCl-Platten aufgenommen.

1400 st, 1355 m, 1290 m, 1260–1200 sst, 1145 st, 1105 m, 1015 s, 1005 s, 878 s, 850 s, 806 s, 755 s, 743 m, 701 m cm^{-1} .



Zu 0.1 Mol [II] und 0.1 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 100ml Äther lässt man unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 0.1 Mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ tropfen. Das $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$ wird unter trockener Stickstoffatmosphäre abfiltriert, der Äther im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp. 54°C bei 0.02 Torr. Ausbeute: 26 g (70 %).

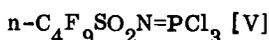
Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_9\text{NO}_2\text{SSi}$ (371.31)

Ber. C 22.64 H 2.72 F 46.05 N 3.77 O 8.62 S 8.63 Si 7.57

Gef. C 22.7 H 2.6 F 45.9 N 3.7 - S 8.7 -

IR-Spektrum: ≈ 3320 st, ≈ 3000 s, 1390 sst, 1360 st, 1300 st, 1240–1180 sst, 1140 sst, 1040 st, 1020 m, 965 sst, 855 sst, 808 m, 785 s, 770 m, 755 m, 742 st, 700 m, 685 m, 648 st, 620–580 sst, 525 st cm^{-1} als Flüssigkeitsfilm aufgenommen.

$^1\text{H-NMR-Spektrum: } \delta_{\text{CH}_3} = -0.35 \text{ ppm, } \delta_{\text{NH}} = -5.83 \text{ ppm (extern gegen } (\text{CH}_3)_4\text{Si}).$



19 g [II] und 40 g PCl_5 werden innerhalb von 6 Stunden auf 110°C erhitzt und acht Stunden lang bei dieser Temperatur belassen. Dabei sublimiert das überschüssige PCl_5 heraus und die klare Flüssigkeit wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp. $59\text{--}60^\circ\text{C}$ bei 0.01 Torr. Ausbeute: 19 g (69 %).

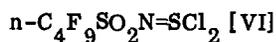
Analyse: $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_9\text{NO}_2\text{PS}$ (434.12)

Ber. C 11.06 Cl 24.48 F 39.37 N 3.22 O 7.39 P 6.97 S 7.38

Gef. C 10.8 Cl 24.3 F 39.4 N 3.4 - P 7.1 S 7.4

Das IR-Spektrum wurde als kapillarer Film zwischen KBr-Platten aufgenommen:
 1440 s, 1370 sst, 1300 sst, 1240-1200 sst, 1142 sst, 1118 sst, 1030 st, 1010 st,
 920 s, 875 m, 850 s, 825 s, 810 m, 778 st, 765 st, 745 st, 733 st, 692 sst, 680 m,
 650-590 st, 558 s, 530 m, 505 st, 470-450 s cm⁻¹.

³¹P-NMR-Spektrum gemessen gegen 85-proz. H₃PO₄, δ_P = -17.8 ppm.



Zu 15.5 g PCl₅ lässt man unter Rühren langsam 25.8 g [III] tropfen. Das POCl₃ wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.
 Sdp. 60-62°C bei 0.02 Torr. Ausbeute: 18 g (60 %).

Analyse: C₄Cl₂F₉NO₂S₂ (400.09)

Ber. C 12.01 Cl 17.72 F 42.74 N 3.50 O 8.00 S 16.03

Gef. C 11.8 Cl 17.0 F 43.2 N 3.6 - S 16.0

IR-Spektrum: 1385 st, 1350 m, 1290 m, 1240-1100 sst, 1032 m, 1010 m, 878 m,
 850 s, 806 m, 744 st, 700 sst, 645 sst, 620-585 sst, 530 st, 455-416 st cm⁻¹.

Herrn Professor Dr. H. Jonas und Herrn Dr. Niederprüm danke ich für die Überlassung der Ausgangsverbindung.

Literatur

- (1) 33. Mitteil. über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen -
 32. Mitteil. H.W. Roesky und H.H. Giere, Z. anorg. allg. Chem.
 im Druck
- (2) H.W. Roesky und H.H. Giere, Chem. Ber. 102, 3707 (1969)
- (3) V. Beyl, H. Niederprüm und P. Voss, Liebigs Ann. Chem. 731, 58 (1970)
- (4) H.W. Roesky, G. Holtschneider und H.H. Giere, Z. Naturforsch.
 25b, 252 (1970)