

Received: February 21, 1980

SHORT COMMUNICATION

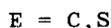
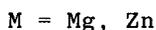
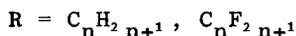
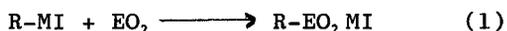
Reaktivität von 2-(F-Hexyl)ethyl-magnesiumiodid und
-zinkiodid gegenüber CO₂ und SO₂

K. von WERNER*, H. BLANK, A. Gisser und E. MANHART.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main

Werk Gendorf (BRD)

Alkylmagnesium- und Alkylzinkhalogenide liefern im allgemeinen mit Kohlendioxid und Schwefeldioxid die entsprechenden Carboxylate bzw. Sulfinat. Auch Reaktionen von Perfluoralkylmagnesiumiodiden mit CO₂ [1] oder SO₂ [2] sowie analoge Umsetzungen von F-Alkylzinkiodiden [3] verlaufen unter Einschubung des Substrats in die Metall-Carbon-Bindung gemäß Gleichung (1), wobei die höhere Festigkeit der Zn-C-Bindung eine relativ niedrige Reaktivität dieser Zinkorganyle bewirkt.



Im Unterschied zu den genannten Reaktionen ist bisher das Verhalten von Organometall-Verbindungen, welche sich von teilfluorierten Alkylhalogeniden ableiten, nur sporadisch untersucht worden. Häufig sind bereits die Primärprodukte instabil: F-Alkyl-iodmethane werden durch Magnesium bevorzugt zum Olefin dehalogeniert; so entsteht aus CF₃CH₂I Vinylidenfluorid [4]. 1-Perfluoralkyl-allylhalogenide (R_F-CH=CH-CH₂Hal) reagieren sowohl mit Magnesium als auch mit Zink zu den 1.3-Dienen R_F'-CF=CH-CH=CH₂ [5].

Hierbei ist anzunehmen, daß die Diene aus der zunächst entstehenden δ -Allyl-Zwischenstufe durch 3.1-Verschiebung des Metalls und Eliminierung von Fluorid hervorgehen.

1-Iod-2-F-alkyl-ethane sind durch radikalische Addition von $R_F I$ an Ethylen gut zugänglich. Wir haben das als Modellverbindung gewählte $C_6 F_{13} CH_2 CH_2 I$ (I) mit Mg und Zn in metallorganische Derivate überführt, welche dann in situ mit CO_2 und SO_2 umgesetzt wurden.

Darstellung und Reaktionen von $C_6 F_{13} CH_2 CH_2 -MgI$

Bei der Grignard-Reaktion von I mit Magnesiumspänen in Diethylether entstehen beträchtliche Mengen des Wurtz-Kupplungsproduktes $C_6 F_{13} (CH_2)_4 C_6 F_{13}$ (II), wobei die Produktverteilung deutlich von der Temperatur abhängt. Ein Ansatz, der bei $5^\circ C$ durchgeführt wurde, ergab nach Hydrolyse 37 % II und 41 % $C_6 F_{13} CH_2 CH_3$ (III), während nach Reaktion bei $35^\circ C$ Ausbeuten von 48 % II und 26 % III erhalten wurden. Für die weiteren Versuche wurde daher die bei $5^\circ C$ hergestellte Lösung verwendet.

Nach Einleiten von CO_2 und Hydrolyse entstand ein Gemisch von II und $C_6 F_{13} CH_2 CH_2 CO_2 H$ (IV), aus dem die Säure durch Extraktion mit KOH und anschließende Destillation über Schwefelsäure gewonnen wurde.

Die Ausbeuten betragen 35 % IV neben 36 % II.

In Gegenwart von CO_2 (Versuch einer Grignard-Barbieri-Reaktion) reagiert Mg nicht mit I.

Beim Versetzen der Grignard-Lösung mit SO_2 entstand überraschend nicht das Mg-Sulfinat sondern das Disulfid $C_6 F_{13} CH_2 CH_2 S-SCH_2 CH_2 C_6 F_{13}$ (V, Ausbeute 30 %, daneben 31 % II). V konnte durch Vergleich mit einer durch Oxidation von $C_6 F_{13} CH_2 CH_2 SH$ gewonnenen Referenzprobe eindeutig identifiziert werden.

Magnesium reagierte selbst in aktiviertem Zustand in Dimethylformamid (DMF) nicht mit I. In Gegenwart von SO_2 trat jedoch eine langsame Reaktion ein. Bei Raumtemperatur

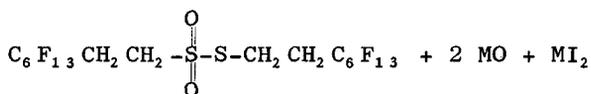
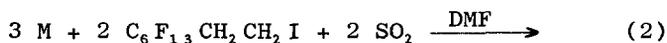
waren nach 2 Tagen 48 % I verbraucht und nach Aufarbeitung fiel $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2-S-CH_2CH_2C_6F_{13}$ (VI) als farbloser Feststoff an (55 % Ausbeute bezogen auf umgesetztes I). Die Struktur von VI folgt aus der elementaranalytisch ermittelten Zusammensetzung, dem Massenspektrum mit dem Molekülpeak bei 790 und Fragmenten bei 411 ($C_6F_{13}C_2H_4SO_2$), 347 ($C_6F_{13}C_2H_4$) und 335 ($C_6F_{13}CH_2$) sowie dem ^{19}F -NMR-Spektrum, welches im Gegensatz zu V zwei verschiedene $\alpha-CF_2$ -Resonanzen aufweist.

Darstellung und Reaktionen von $C_6F_{13}CH_2CH_2-ZnI$

Zinkpulver reagierte nur dann mit I, wenn es in aktivierter Form als Zink-Kupfer-Paar in DMF umgesetzt wurde; die Hydrolyse der Organozink-Zwischenstufe ergab 87 % $C_6F_{13}CH_2CH_3$ (III). In Ether erfolgte auch mit Zn-Cu keine Reaktion.

$C_6F_{13}CH_2CH_2-ZnI$ in DMF zeigte bei einem CO_2 -Druck bis 20 Bar und Temperaturen bis $100^\circ C$ keine Reaktion. SO_2 reagierte dagegen schon bei $20^\circ C$ unter Bildung von VI.

In SO_2 -gesättigtem DMF läßt sich Zink auch ohne Aktivierung mit I umsetzen, wobei wie im Falle des Magnesiums Verbindung VI entsteht, so daß für beide Metalle ein Reaktionsverlauf nach Gleichung (2) wahrscheinlich ist.



VI

M = Mg, Zn

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt. Diethylether wurde über Natrium getrocknet, DMF und SO_2 wurden über Calciumhydrid destilliert.

Die ^{19}F -Kernresonanzspektren der Produkte (chem. Verschiebung δ bei 56.45 MHz, in ppm, Signale bei höherem Feld bezogen auf $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) sind in Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1: ^{19}F -NMR-Spektren

Sub- stanz	δCF_3	δCF_2		Solvens
II	4.0	36.6, 44.4, 45.9 (4 F), 48.7		d_6 -Aceton
III	4.1	38.6, 43.6, 44.7, 45.3, 48.2		$\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$
IV	3.5	36.7, 43.5, 44.6, 45.1, 48.0		$\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$
V	3.5	35.4, 43.5, 45.1 (4 F), 48.1		d_6 -Aceton
VI	3.7	34.7, 35.7, 43.6, 44.9(4F), 48.0	$\alpha - \text{CF}_2$	d_6 -Aceton

Darstellung von 1.4-Bisperfluorhexyl-butan (II) und 3-Perfluorhexyl-propionsäure (IV)

Zu einer Suspension von 12.16g Mg-Spänen (0.5 tom) in 50 ml Diethylether gibt man 0.5 ml CH_3I und tropft dann unter Rühren und Eiskühlung während 4 Std. eine Lösung von 237 g $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (I) in 750 ml Ether zu. Anschließend wird noch 10 Std. bei 20°C gerührt.

Man leitet 1 Std. lang CO_2 ein und hydrolysiert mit $2n\text{H}_2\text{SO}_4$. Die Etherphase wird mit 500 ml einer 10 %igen KOH, welche 50 ml Methanol enthält, unter Rückfluß gerührt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Eindampfen der vereinigten Etherlösungen und Umkristallisieren des Rückstandes aus CHCl_3 , gibt 63 g II mit Fp. 49°C . Konzentrieren der KOH-Phase, Fällung von IV mit Schwefelsäure und Destillation über konz. H_2SO_4 ergibt 68.6 g IV in Form farbloser Nadeln (Sdp. $117-119^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$, Fp. $62-64^\circ\text{C}$).

Darstellung von Bis(2-(F-hexyl)ethyl)disulfid (V)

Man leitet in die wie oben beschrieben hergestellte Grignard-Lösung 1 Std. SO_2 ein, hydrolysiert und trennt die Etherphase ab. Nach Entfernen des Ethers wird der Rückstand mit Toluol azeotrop getrocknet, in heißem CHCl_3 gelöst und mit Aktiv-Kohle gereinigt. Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus Chloroform erhält man als nahezu reine Substanzen: 27 g des schwerer löslichen II und 28 g V mit Fp. 35°C (reines V schmilzt bei 40°C).

Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (VI)

Aktiviertes Zn: Eine Mischung aus 65.4 g Zinkstaub (1.0 tom), 4.0 g Kupfer(II)acetat, 100 ml Eisessig und 250 ml DMF wird 10 min. bei 40°C gerührt; das Zink wird abfiltriert und mehrmals mit DMF gewaschen.

Das Zn-Cu-Paar wird in 800 ml DMF suspendiert und unter Rühren und Kühlung (die Innentemperatur soll 25° nicht übersteigen) gibt man während 2 Std. 0.5 mol I und 200 g SO_2 -Gas zu. Man läßt 4 Std. nachrühren, dekantiert von festen Bestandteilen, destilliert SO_2 und ca. $2/3$ des DMF im Vakuum ab und hydrolysiert mit verdünnter H_2SO_4 . Der sich abscheidende Feststoff wird abfiltriert, mit H_2O gewaschen, getrocknet und aus viel CHCl_3 umkristallisiert. 115 g Rohprodukt mit Fp. 98°C . Eine Teilmenge wurde nochmals umkristallisiert: Fp. 107°C . Analyse: C 24.5, H 1.1, F 63.1, S 8.1 (Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$: C 24.3, H 1.0, F 62.5, S 8.1).

- 1 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., (1952) 3423.
- 2 H. Ukihashi und T. Hayashi, Jap. Patent, Sho 427889 (1967).
- 3 H. Blancou, P. Moreau und A. Commeyras, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1976) 885.
- 4 H. Gilman und R.G. Jones, J. Am. Chem. Soc., 65, 2037 (1943).
- 5 Deutsche Patentanmeldung P 2 835 480.5 (1978).