

Über die Reaktion von Chlortrifluorethen mit Schwefeltrioxid

E. Gille, D. Hass*, H. Holfter, M. Schönherr

Fachbereich Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 10115 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 23. Juli 1993; akzeptiert den 6. November 1993

Abstract

Chlorotrifluorethan β -sultone has been synthesized in good yield by bubbling chlorotrifluorethene (CTFE) through liquid sulfur trioxide at atmospheric pressure. By treatment of the sultone with catalytic amounts of triethylamine, quantitative rearrangement to four different fluoroacetylsulfuric acid halides, i.e. $F(O)C-CF_2-SO_2F$, $F(O)C-CFCl-SO_2F$, $F(O)C-CF_2-SO_2Cl$ and $F(O)C-CFCl-SO_2Cl$, occurred. These products were partially separated by fractional distillation. Their concentrations were established from determinations of hydrolyzable halogen and ^{19}F nuclear magnetic resonance spectra.

These results confirm that the reaction of CTFE with sulfur trioxide gives approximately equal amounts of the two possible isomeric sultones:



which rearrange to fluorodihaloacetylsulfonic acid halides by cyclic mechanism, followed by an F^-/Cl^- exchange at the sulfonyl halide groups.

Zusammenfassung

Chlortrifluorethan- β -sulton wurde in guten Ausbeuten durch Einleiten von Chlortrifluorethen (CTFE) in flüssiges SO_3 bei Atmosphärendruck hergestellt. Durch Behandeln des Sultons mit katalytischen Mengen an Triethylamin wurden vier verschiedene Fluoracetylsulfonsäurehalogenide erhalten: $F(O)C-CF_2-SO_2F$, $F(O)C-CFCl-SO_2F$, $F(O)C-CF_2-SO_2Cl$ und $F(O)C-CFCl-SO_2Cl$. Die Trennung des Gemisches erfolgte teilweise durch fraktionierte Destillation. Die Konzentrationen der Verbindungen in den Fraktionen wurden durch Bestimmung des hydrolysierbaren Halogens und mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektren ermittelt.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß bei der Reaktion von CTFE mit SO_3 nahezu gleiche Mengen der beiden isomeren Sultone:



gebildet werden, die zu Fluordihaloacetylsulfonsäurehalogeniden über einen cyclischen Mechanismus isomerisieren, gefolgt von einem F^-/Cl^- Austausch an der Sulfonylhalogenidgruppe.

Keywords: Chlorofluorethene; Reaction; Sulfur trioxide; β -Sultone formation; NMR spectroscopy

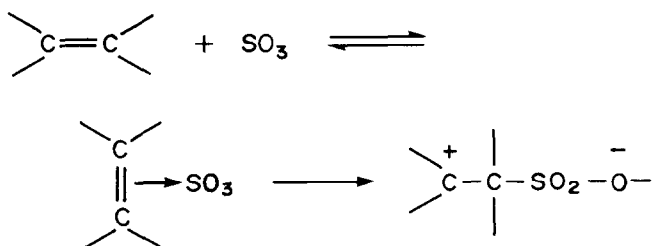
1. Einleitung

Reaktionen von Fluorolefinen mit Schwefeltrioxid wurden bereits umfangreich untersucht [1,2]. Dabei bilden sich β -Sultone und unter bestimmten

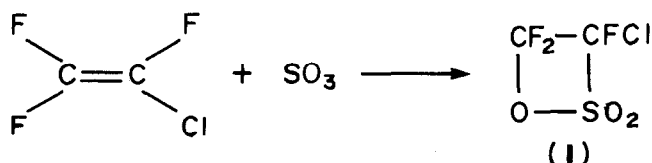
Bedingungen auch cyclische Sulfonat-Sulfat-Anhydride.

Schwefeltrioxid greift das Olefin elektrophil an der Doppelbindung unter Bildung eines intermediären π -Komplexes an der dann zu einem dipolaren Zwischenkomplex isomerisiert, in dem das Schwefelatom mit dem Kohlenstoffatom erhöhter Elektronendichte verbunden ist [2].

*Autor für Korrespondenz.



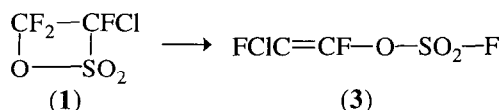
Bei der Reaktion von Chlortrifluorethen (CTFE) mit SO_3 sollte daher in eindeutiger Reaktion das α -Chlor- β -sulton (1) gebildet werden:



England et al. [3] berichten jedoch, daß bei der Umsetzung von Chlortrifluorethen mit SO_3 ein Gemisch zweier isomerer β -Sultone entsteht:



Knunyanz und Sokolski [4] zweifeln diese Ergebnisse an und vermuten als Erklärung für die angeführten ^{19}F -NMR-Daten eine Isomerisierung des α -Chlor- β -sultons 1 zum Alkenylfluorosulfat (3):

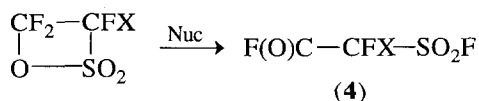


Sie formulieren, daß sich SO_3 immer in strenger Orientierung an unsymmetrische Polyfluorolefine anlagert.

Dem neuesten Review über fluoridierte β -Sultone [5] zufolge, bestehen nach wie vor Zweifel über die Bildung der Isomeren. Die nachstehenden Untersuchungen sollen daher der Klärung dieses Problems dienen.

2. Ergebnisse und Diskussion

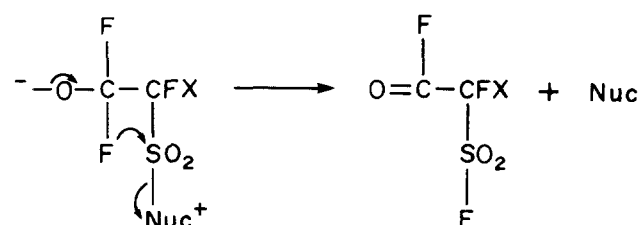
Von Polyfluor- β -sultonen ist bekannt, daß sie in Gegenwart von nucleophilen Reagentien zu β -Fluorsulfonyl-polyfluorcarbonsäurefluoriden (4) isomerisieren [3,4,6]:



Als Katalysatoren wurden bisher eingesetzt: Triethylamin [3], Ammoniak [7], Dioxan [8] sowie Fluoride [9].

Der Ablauf dieser Isomerisierung kann wie folgt dargestellt werden (Schema 1): Zunächst greift das Nukleophil (Nuc) das β -Sulton am Schwefel an und es erfolgt eine Ringöffnung. Im zweiten Schritt wird dann ein X^- -Ion abgespalten, das dann letztlich das Nukleophil vom Kation unter Bildung des Endproduktes verdrängt [3].

Andere Autoren [6] bevorzugen für den zweiten Reaktionsschritt anstelle des Ionenmechanismus eine intramolekulare Umlagerung:



Generell wurde jedoch festgestellt, daß in Fällen, wo eine Wahl zwischen F^- und Cl^- als Abgangsion besteht, immer Cl^- abgespalten wird.

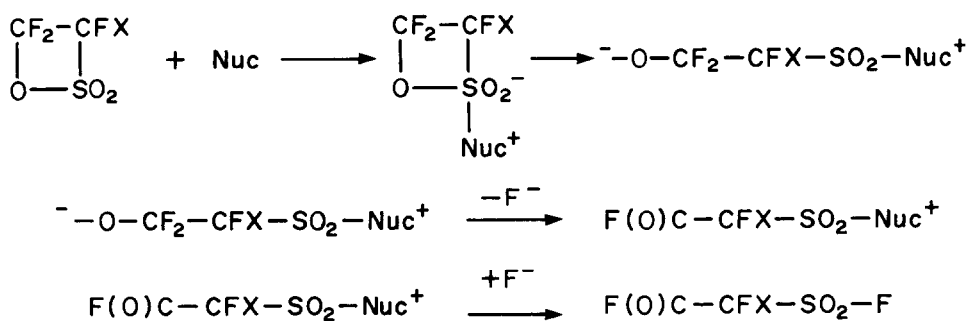
Für die Linearisierung von Chlortrifluorethan- β -sulton bedeutet dies, daß im Falle der Bildung zweier isomerer β -Sultone (1) und (2) unter Annahme eines Ionenmechanismus, wie von England et al. [3] vorgeschlagen, vier Halogensulfonyl-acetyl-halogenide (4), (5), (6) und (7) (Schema 2) anstelle des einen Produktes Fluorsulfonyl-chlorfluoracetylfluorid (4) in etwa gleichen molaren Mengen entstehen sollten.

Dementsprechend wurde Chlortrifluorethan- β -sulton durch Zugabe weniger Tropfen Triethylamin linearisiert und anschließend über eine verspiegelte, vakuumummantelte, mit Keramiksattelkörpern (3 mm Ø) gefüllte Kolonne (1 m, 30 mm Ø) sorgfältig fraktioniert.

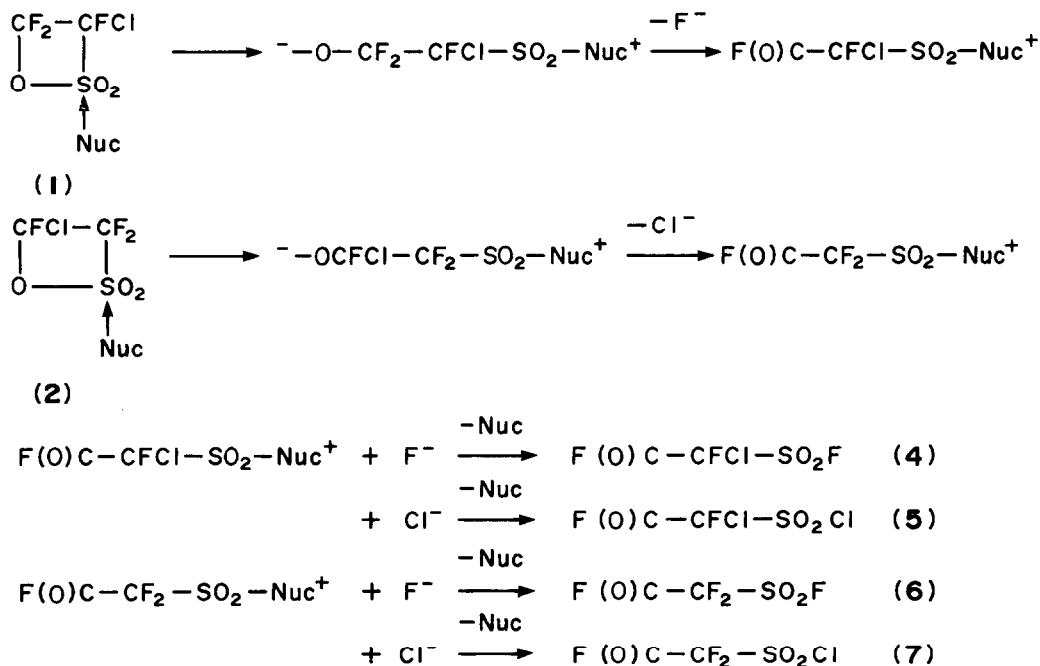
Als Destillationsgefäß diente ein ummantelter Kolben, der mit Siliconöl als Badflüssigkeit über einen Thermostaten beheizt wurde. Trotz dieser besonderen Sorgfalt konnten keine reinen Fraktionen, mit Ausnahme der Fraktion I, erhalten werden. Neben einer Vielzahl von Zwischenfraktionen wurden folgende Hauptfraktionen ermittelt: Fraktion I: Kp., 26–30 °C; Fraktion II: Kp., 66–70 °C; Fraktion III: Kp., 71–74 °C; und Fraktion IV: Kp., 108–113 °C.

Die Fraktion IV wurde dabei aus der Sumpfflüssigkeit der ersten Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonne (30 cm) abgetrennt. Der bei dieser zweiten Fraktionierung verbleibende höhersiedende Rest sind offensichtlich Hydrolyseprodukte der Sultone, die trotz Feuchtigkeitsausschlusses bei allen Operationen nicht zu vermeiden sind.

Die Charakterisierung der Fraktionen erfolgte durch alkalische Hydrolyse und ^{19}F -NMR-Spektroskopie (Tabellen 1 und 2). Bezüglich der alkalischen Hydrolyse



Schema 1.



Schema 2.

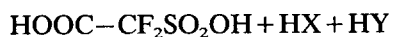
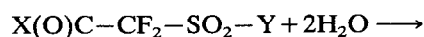
Tabelle 1

¹⁹F-NMR Chemische Verschiebungen (in ppm)

Verbindung	FSO ₂	C(O)F	CF ₂	CFCl
F(O)C-CF ₂ -SO ₂ F (6)	43,0 (d,t)*	24,4 (d,t)	-104,5 (d,d)	-
F(O)C-CFCl-SO ₂ F (4)	40,6 (d,d)	22,6 (d,d)	-	-114,5 (d,d)
F(O)C-CF ₂ -SO ₂ Cl (7)	-	27,6 (t)	-101,8 (d)	-
F(O)C-CFCl-SO ₂ Cl (5)	-	25,7 (d)	-	-107,9 (d)

*d = Dublett; t = Triplett.

von polyfluorierten Halogensulfonylacetylhalogeniden ist bekannt, daß unter Bildung der entsprechenden Carboxymethansulfonsäuren 2 Mol Halogenwasserstoff abgespalten werden:



Die Ergebnisse der alkalischen Hydrolyse (Fluorid- und Chlorid-Bestimmungen) erlauben nun in Verbindung mit der ¹⁹F-NMR-Analyse die Ermittlung der

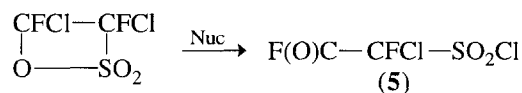
quantitativen Zusammensetzung der im Wesentlichen aus zwei Komponenten bestehenden Fraktionen. Die erhaltenen Analysendaten belegen, daß es sich bei den Fraktionen I-IV tatsächlich um die bei der Linearisierung des β-Sultons nach einem Ionenmechanismus zu erwarteten Substanzen 4-7 handelt, und zwar: Fraktion I: F(O)C-CF₂-SO₂F (6), rein; Fraktion II: F(O)C-CFCl-SO₂F (4), im Gemisch mit 7; Fraktion III: F(O)C-CF₂-SO₂Cl (7), im Gemisch mit 4; und Fraktion IV: F(O)C-CFCl-SO₂Cl (5), Spuren von 7, 4 und 6.

Tabelle 2

¹⁹F-NMR Kopplungskonstanten (in Hz)

Verbindung	Kopplungskonstante
⁽¹⁾ F(O)C— ⁽²⁾ CF ₂ — ⁽³⁾ SO ₂ F	<i>J</i> _{1,2} = 9,2; <i>J</i> _{1,3} = 6,1; <i>J</i> _{3,2} = 6,1
⁽¹⁾ F(O)C— ⁽²⁾ CFCl— ⁽³⁾ SO ₂ F	<i>J</i> _{1,2} = 15,3; <i>J</i> _{1,3} = 9,2; <i>J</i> _{3,2} = 3,5
⁽¹⁾ F(O)C— ⁽²⁾ CFCl—SO ₂ Cl	<i>J</i> _{1,2} = 15,3
⁽¹⁾ F(O)C— ⁽²⁾ CF ₂ —SO ₂ Cl	<i>J</i> _{1,2} = 9,2

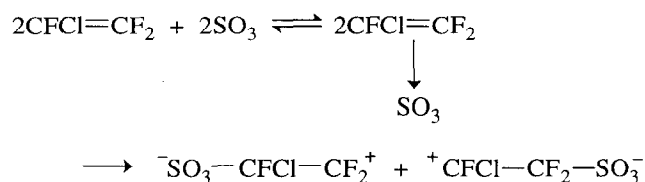
Erwartungsgemäß sind die Substanzen **4** und **7** wegen ihrer eng beieinanderliegenden Siedepunkte schwer zu trennen, so daß die Fraktionen II und III keine reinen Produkte darstellen. Diese Ergebnisse finden Bestätigung dadurch, daß nach einem Chlor-Fluor-Austausch am linearisierten Sulton mittels Et₃N·3HF nur noch die Fluorosulfonylacetylfluoride **4** und **6** vorliegen, die dann leicht durch fraktionierte Destillation zu trennen sind. Die Identität der Fraktion IV mit F(O)C—CFCl—SO₂Cl (**5**) wurde durch Vergleich mit dem aus dem β-Sulton des 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan in eindeutiger Reaktion bei der Linearisierung zu gewinnenden gleichen Produktes bestätigt [3]:



Die quantitative Auswertung der Ergebnisse zeigt nun, daß die vier Verbindungen **4–7** in sehr unterschiedlichen molaren Mengen gebildet werden: **4** und **7** je ca. 40–35 mol%; **6** und **5** je ca. 10–15 mol%.

Diese Differenz ist durch einen Ionenmechanismus bei der Linearisierung nicht mehr zu erklären, sondern legt die intramolekulare Umlagerung der Zwischenprodukte zu den Verbindungen **4** und **7** nahe. Während des Rückflußsiedens zur Linearisierung und im Verlaufe der Destillation erfolgt dann ein intermolekularer Cl—F-Austausch an den Sulfonylhalogenidgruppen, wodurch die Verbindungen **6** und **5** gebildet werden. Dies erklärt, daß auch in der Fraktion IV noch Spuren der Verbindungen **6**, **4** und **7** neben der Hauptkomponente **5** gefunden werden.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen eindeutig die Bildung zweier isomerer β-Sultone bei der Reaktion von CTFE mit SO₃. Dieses Verhalten kann mit der primären Ausbildung eines π-Komplexes bei einem elektrophilen Angriff des SO₃ an das Alken erklärt werden, der sich dann im Falle des CTFE in beide möglichen dipolaren Zwischenkomplexe umlagert.



Beide isomeren β-Sultone liegen offensichtlich in gleicher Konzentration vor, da bei der alkalischen Hydrolyse des β-Sultonsgemisches je Mol Sulton 1,5 mol F[−] und 0,5 mol Cl[−] nachgewiesen werden können. Dies findet seine Erklärung in der der Hydrolyse vorangehenden katalytischen Umwandlung in die linearisierten Sultone (Halogenosulfonylacetylfluoride).

Die Isomerenbildung bei den β-Sultonen scheint auf das Sulton des CTFE beschränkt zu sein. Die Elektronendichte an den C-Atomen halogensubstituierter Alkene wird sowohl durch die Elektronegativität des Halogens (−*I*-Effekt), wie auch durch dessen Fähigkeit mit der benachbarten Doppelbindung in Mesomerie zu treten (+*M*-Effekt) bestimmt. Während die Elektronendichte im Tetrafluorethen (TFE) an beiden C-Atomen gleich ist, führt die Substitution eines Fluoratoms durch Chlor im Chlortrifluorethen (CTFE) durch dessen geringere Elektronegativität zur Erhöhung der Elektronendichte am C-Atom der CF₂-Gruppe (Polarisierung der Doppelbindung). Gleichzeitig verringert sich aber der +*M*-Effekt, wodurch die Elektronendichte an der CF₂-Gruppe wieder abnimmt. Die Effekte scheinen sich beim CTFE gerade auszugleichen, so daß beide C-Atome nahezu gleiche Elektronendichten haben und der elektrophile Angriff des SO₃ sowohl an der CF₂- als auch an der CFCl-Gruppe erfolgt.

Bei anderen unsymmetrischen Polyfluorolefinen wie CF₂=CH₂, CF₂=CHF bzw. CF₂=CF(CF₃) überwiegt offensichtlich stets der +*M*-Effekt der CF₂-Gruppe, so daß SO₃ ausschließlich am, im Vergleich zum TFE, substituierten C-Atom angreift und keine Isomeren gebildet werden [3].

3. Experimenteller Teil

3.1. Darstellung von Chlortrifluorethan-β-sulton

Chlortrifluorethan-β-sulton wurde entgegen den Angaben in der Literatur [3,4], wonach die Darstellung nur im Autoklaven möglich ist, durch Einleiten von CTFE in frisch destilliertes SO₃ in einem einfachen Rührgefäß bei Temperaturen von 50 °C und Atmosphärendruck bzw. leicht erhöhtem Druck mit einer Ausbeute von ca. 90% hergestellt. Die farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet in Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur [3] bei 74–76 °C.

In einem mit Rückflußkühler versehenen und mit einem Tauchrohr von 1 m Länge in konzentrierter Schwefelsäure verschlossenen Dreihalskolben wurden 100 g SO₃ frisch eindestilliert. Anschließend wurde CTFE unter Rühren so lange eingeleitet, bis die Lösung keine Absorption mehr zeigte. Die Temperatur wurde durch Regulierung des CTFE-Stromes und Kühlung auf 55–65 °C gehalten (Stoffmengenverhältnis CTFE/SO₃ = 0,975). Insgesamt wurden so 142,0 g CTFE ein-

Tabelle 3

Fraktionierung eines Gemisches linearisierter β -Sultone der Reaktion von CTFE mit SO_3

Bad-Temp. (°C)	Kp. (°C)	Menge (g)	F (mol mol ⁻¹ Sulton)	Cl (mol mol ⁻¹ Sulton)	Zusammensetzung (mol%)			
					6	4	7	5
83	26–30	10	1,98	–	100	–	–	–
100–10	66–70	15	1,79	0,23	–	77	23	–
110–120	70	6	1,75	0,27	–	73	27	–
120–130	70–71	4	1,67	0,36	–	64	36	–
130–160	71–74	17	1,18	0,83	–	17	83	–
180–190	108–113*	9	1,08	1,03		Spuren		100

*Vigreux-Kolonne.

geleitet. Nach der Destillation wurden 204,0 g Sulton erhalten (85%, bezogen auf CTFE). Analyse: Hydrolysierbares Halogen: Fluorid = 1,43 mol mol⁻¹ Sulton; Chlorid = 0,58 mol mol⁻¹ Sulton.

3.2. Linearisierung des Chlortrifluorethan- β -sultons

Das cyclische Sulton wurde am Rückflußkühler mit wenigen Tropfen Triethylamin versetzt. Die Mischung erwärmte sich spontan bis zum Sieden. Das Reaktionsgefäß war mit einem CaCl_2 Trockenrohr gegen Luftfeuchtigkeit abgesichert. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde ca. 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Analyse: Hydrolysierbares Halogen: Fluorid = 1,47 mol mol⁻¹ Sulton; Chlorid = 0,57 mol mol⁻¹ Sulton.

3.3. Fraktionierte Destillation des Gemisches der linearisierten Sultone

Die Fraktionierung erfolgte mit einer vakuumummantelten, innen verspiegelten Kolonne (1 m, 30 mm Ø). Als Füllkörper wurden Keramiksattelkörper (3 × 3 mm) verwendet. Die Beheizung erfolgte mittels eines Siliconölbades und eines Thermostaten über ein bis in den Schliff ummanteltes Destillationsgefäß mit Innentemperaturmessung und einer Temperaturkonstanz von $< \pm 0,5$ K. Der Rücklauf wurde so eingestellt, daß die Kolonne kurz vor dem Fluten war. Die Apparatur war gegen Luftfeuchtigkeit gesichert. Die höher siedenden Fraktionen wurden über eine Vigreux-Kolonne (30 cm) abgetrennt.

Die Ergebnisse der Fraktionierung eines repräsentativen Ansatzes sind in der Tabelle 3 angegeben.

Die ¹⁹F-NMR-Spektren wurden bei einer Resonanzfrequenz von 75,234 MHz (BS 587, Firma Tesla) aufgenommen. Externer Standard war CFCl_3 . Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 verwendet.

Dank

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- [1] G.A. Sokolski und I.L. Knunyanz, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 1655.
- [2] C.M. Suter, P.B. Evans und J.M. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 538.
- [3] D.C. England, M.A. Dietrich und R.V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 6181.
- [4] I.L. Knunyanz und G.A. Sokolski, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 623.
- [5] J. Mohtasham und G.L. Gard, *Coord. Chem. Rev.*, **112** (1992) 47.
- [6] J.M. Camich, M.M. Ludwig, G.L. Gard und J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 4403.
- [7] H.H. Gibbs und M.J. Bro, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 4002.
- [8] L.I. Ragulin, P.P. Ropalo, G.A. Sokolski und I.L. Knunyanz, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 1957.
- [9] G.A. Sokolski, M.A. Belewenzew und I.L. Knunyanz, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 1524.