

Gemessen wurden sowohl die Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) der wäßrigen Lösungen als auch deren Grenzflächenspannung ( $\gamma$ ) gegen n-Heptan in Abhängigkeit von der Konzentration (s. Bild 1). Obwohl die Natriumsalze eine bessere Löslichkeit aufweisen als die Kaliumsalze der perfluorierten Sulfinate, war die für die Messungen erforderliche Konzentration bei 2d nicht mehr gegeben. Deshalb wurde die Oberflächenspannung auch bei 50°C gemessen (s. Bild 2). Daraus wird erkennbar, daß die perfluorierten Natriumalkansulfinate generell über eine hohe Ober- bzw. Grenzflächenaktivität verfügen und daß sehr kleine Werte für die maximale Erniedrigung sowohl von  $\sigma$  als auch von  $\gamma$  gemessen wurden — selbst mit dem kürzerkettigen Homologen 2a.

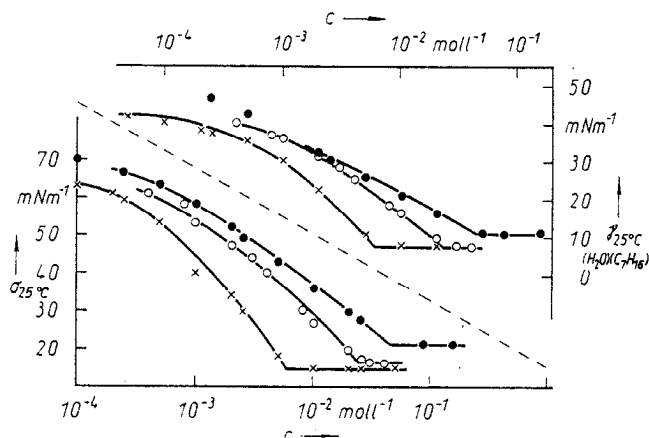


Bild 1 Ober- und Grenzflächenspannungswerte wäßriger Lösungen von Natrium-perfluoroalkansulfonaten bei 25°C; —●— 2a, —○— 2b, —×— 2c

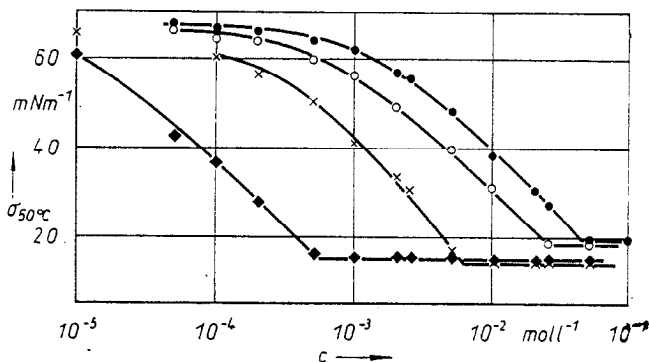


Bild 2 Oberflächenspannungswerte wäßriger Lösungen von Natrium-perfluoroalkansulfonaten bei 50°C; —●— 2a, —○— 2b, —×— 2c, —◆— 2d

Tabelle 1 Bestimmung des Schäumvermögens wäßriger Lösungen von Natrium-perfluoroalkansulfonaten

Verbindung	Konzentration/ g l <sup>-1</sup>	SV <sup>1)</sup> /%		SB <sup>2)</sup> /%	
		nach 5 min	nach 10 min	nach 5 min	nach 10 min
2a	3	4,5	—	—	—
2b	3	4,5	25,0	—	—
2c	3	138,2	95,9	94,3	—
2c	2	128,7	89,3	75,0	—
2c	1	82,5	9,1	7,5	—
2c	0,5	7,1	2,0	—	—
2d	3	43,8	94,9	92,3	—
2d	2	32,2	85,7	85,7	—
2d	1	23,8	89,5	89,5	—

<sup>1)</sup> SV Schäumvermögen (bezogen auf Na-Oleat = 100%);  
<sup>2)</sup> SB Schaumbeständigkeit (bezogen auf Anfangswerte)

900135

## Perfluorierte Alkansulfinate

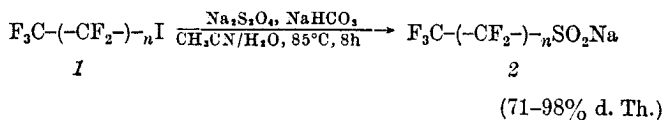
Dietrich Prescher\* (1), Ingrid Endler (1), Bing-Nan Huang (2), Xu-Feng Ren (2), Wei-Yuan Huang (2)

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin, DDR-1199 (1); Academia Sinica, Institute of Organic Chemistry, 345 Lingling Lu, Shanghai, China (2)

Perfluorierte aliphatische Sulfonate,  $C_nF_{2n+1}SO_3Me$ , sind seit langem bekannt [1, 2] und werden verschiedentlich erfolgreich eingesetzt [3]. Sie sind geschätzte und industriell notwendige Zusatzstoffe wegen ihrer Grenzflächenaktivität, die verbunden ist mit einer ausgezeichneten chemischen und extrem hohen thermischen Beständigkeit [4].

Demgegenüber erschien es interessant, die Eigenschaften der weniger beachteten perfluorierten Alkansulfinate zu untersuchen.

Harzdorf u. a. [5] fanden, daß sich Perfluoroalkansulfonylfluoride durch Hydrazin fast vollständig zu Perfluoroalkansulfinsäuren reduzieren lassen. Sie stellten als erste neben kurzkettigen Sulfinsäuren auch Perfluoroctansulfinsäure und das entsprechende Kaliumsalz, das in Wasser sehr schwer löslich ist, her. Vorteilhaft ist aber auch die Sulfinatodehalogenierung [6], die von den entsprechenden Perfluoroalkyliodiden 1 ausgeht, welche mit Natriumditition in wäßriger Lösung unter milden Bedingungen in hohen Ausbeuten umgesetzt werden:



a: n = 5   b: n = 6   c: n = 7   d: n = 9

Während das Natrium-perfluorhexansulfinat (2a) und das Natrium-perfluoroctansulfinat (2c) bekannt waren [6] und zur Verfügung standen, wurden deren Homologe mit 7 (2b) und 10 C-Atomen (2d) nach dem genannten Verfahren erstmalig synthetisiert. Diese vier längerkettigen Verbindungen waren dann Gegenstand grenzflächenchemischer Untersuchungen.

Die Bestimmung des Schäumvermögens (s. Tab. 1) ergab bemerkenswerte Unterschiede für die vier Sulfinat. Während die Verbindungen 2a und 2b keine Schaumwirkung besaßen, hatte 2c eine sehr intensive, die jedoch bei Konzentrationsverringern schnell abnahm (ebenso die Schaumstabilität). Das Sulfinat 2d schäumt nur wenig. Hervorzuheben ist aber seine relativ hohe Schaumstabilität, die auch noch bei geringerer Konzentration feststellbar ist.

Mit diesen ersten Untersuchungen zu den Eigenschaften der Perfluoralkansulfinat wird deutlich, daß diese eine interessante Verbindungskategorie grenzflächenaktiver Stoffe darstellen.

#### Experimentelles

##### Natrium-Perfluoralkansulfinat (2)

2b: 17,4 g (100 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 6,3 g (75 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  werden mit 30 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  und 50 ml Wasser unter Rühren auf 50°C für 0,5 h erhitzt und dann innerhalb von 0,5 h mit 24,8 g (50 mmol) 1b versetzt. Nach 7 h Rühren bei 60°C werden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der feste Rückstand wird dreimal mit wenig Essigester extrahiert. Ausbeute: 16 g (zweimal aus Essigester, 70% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. > 400°C.  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{O}_2\text{SNa} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (465,1); ber.: 6,88% S, 4,95% Na, 51,85% C, 0,22% H, 61,28% F; gef.: 7,07% S, 5,23% Na, 17,85% C, 0,30% H, 60,38% F; IR (KBr): 1020  $\text{cm}^{-1}$  (ms,  $\text{SO}_2\text{Na}$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (EtOAc,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  als äußerer Standard): 81,1 ppm (3 F, m,  $\text{CF}_3$ ); 126,3 ppm (2F, m,  $\text{CF}_2\text{-CF}_3$ ); 131,0 ppm (2F, m,  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$ ); 122,3 ppm (8F, m, andere F-Atome).

2d: 32,3 g (50 mmol) 1d werden — wie bei 2b beschrieben — umgesetzt (60°C, 15 h) und aufgearbeitet. Ausbeute: 25 g (zweimal aus Essigester, 82% d. Th.) farblose Tafeln, Schmp. > 400°C.  $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{O}_2\text{SNa} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (615,1); ber.: 6,21% S, 4,46% Na, 23,32% C, 0,19% H, 77,46% F; gef.: 5,62% S, 4,28% Na, 23,02% C, 0,28% H, 76,99% F; IR (KBr): 1015  $\text{cm}^{-1}$  (ms,  $\text{SO}_2\text{Na}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{Me}_2\text{COH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  als äußerer Standard): 81,0 ppm (3F, t,  $\text{CF}_3$ ); 125,9 ppm (2F, m,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ); 130,0 ppm (2F, m,  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$ ); 121,4 ppm (14F, m, andere F-Atome).

**Meßmethoden:** Ober- bzw. Grenzflächenspannung wurden nach der Ringmethode bei 25°C bzw. 50°C mit dem Tensiometer TM 80-1 (AdW der DDR) gemessen.

Die Bestimmung des Schäumvermögens und der Schaumstabilität erfolgte nach der *Ross-Miles*-Methode.

#### Literatur

- [1] US-PS 2732398 (1956), *Brice, T. J.; Trott, P. W.*
- [2] *Talbot, E. L.*: J. phys. Chem. **63** (1959) 1666
- [3] *Klein, H. G.; Meußdoerffer, J. N.; Niederprüm, H.*: Metall-oberfläche **29** (1975) 559
- [4] *Glöckner, V.; Prescher, D.; Lunkwitz, K.*: Tenside (München) **26** (1989) 376

- [5] *Harzdorf, C.; Meußdoerffer, J. N.; Niederprüm, H.; Wechsberg, M.*: Liebigs Ann. Chem. **1973**, 33-39
- [6] *Huang, W.-Y.; Huang, B.-N.; Wang, W.*: Acta chim. sinica (English Edition) **1985**, 252-256

eingegangen am 27. September 1989

ZCM 9802