

Received: March 24, 1987; accepted: April 9, 1987

EINSTUFIGE HERSTELLUNG HALOGENIERTER CARBONSÄUREFLUORIDE AUS DEN FREIEN SÄUREN

W. SCHWERTFEGER und G. SIEGEMUND

Hoechst Aktiengesellschaft, Zentralforschung I, Hauptlaboratorium G 830,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt/M. 80 (B.R.D.)

Prof. Dr. Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet.

SUMMARY

The reaction of per- or polyhalogenated carboxylic acids with trifluoromethyl or difluorochloromethyl substituted aromatics takes place in the presence of Lewis-acid-catalysts and forms the corresponding acid fluorides in good to very good yields.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion von per- oder polyhalogenierten Carbonsäuren mit trifluoromethyl- oder difluorchlormethylsubstituierten Aromaten erfolgt in Gegenwart von Lewis-Säure-Katalysatoren und liefert die entsprechenden Carbonsäurefluoride in meist guten bis sehr guten Ausbeuten.

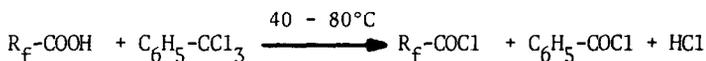
EINLEITUNG

Halogenierte, speziell fluorierte Carbonsäurefluoride sind wichtige Zwischenprodukte der organischen Fluorchemie. Obwohl fluorhaltige Carbonsäurefluoride häufig direkt anfallen, wie zum Beispiel bei der Spaltung von $-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{F}$ -Gruppen ¹⁾, Elektrofluorierung von Carbonsäurechloriden ²⁾, Umsetzung primärer Perfluoralkyliodide mit SO_3 ³⁾ und der Ringöffnung fluorierter endständiger Epoxide ⁴⁾, müssen viele Säurefluoride ausgehend von den zugrunde liegenden Carbonsäuren hergestellt werden.

Für die einstufige Synthese von halogenierten Carbonsäurefluoriden aus den freien Säuren ist eine Reihe von Reagentien geeignet ⁵⁾. Im Hinblick auf die Ausbeute an den gewünschten Carbonsäurefluoriden sowie Toxizität und Preis der bisher eingesetzten Reagentien war es wünschenswert, eine einfache und preisgünstige Herstellmethode zu finden, die außerdem zur Darstellung größerer Substanzmengen geeignet sein sollte.

ERGEBNISSE

Die Reaktion von Carbonsäuren mit Benzotrchlorid ist eine seit langem bekannte Methode zur Synthese von Säurechloriden. Als Katalysatoren dienen Lewis-Säuren, beispielsweise wasserfreies Zinkchlorid. Fluorierte Carbonsäuren reagieren mit Benzotrchlorid unter besonders milden Bedingungen, wobei der Zusatz von Lewis-Säure nicht unbedingt erforderlich ist.



R_f = per- oder polyfluorierter Rest

Der Versuch, diese Reaktion auf Benzotrifluorid als Reagens zu übertragen, ergab keinerlei Umsatz bis 190°C. Dagegen kann die Bildung von Säurefluoriden und HF festgestellt werden, wenn in Gegenwart eines Katalysators gearbeitet wird.



R = halogenerter Rest

Als besonders aktive Katalysatoren erweisen sich Lewis-Säuren auf Basis Bor oder Titan, aber auch Lewis-Säuren anderer Elemente, zum Beispiel Aluminium, Antimon, Eisen usw., können eingesetzt werden. Meist werden die Katalysatoren in Form von Oxiden, Chloriden oder Fluoriden verwendet. In einigen Fällen hat es sich als günstig erwiesen, eine Katalysatormischung aus einem Oxid und einem Halogenid einzusetzen.

So sind die Ausbeuten an Säurefluoriden höher, wenn ein Gemisch aus Titanoxid und Titanotetrachlorid eingesetzt wird, als bei der Verwendung von Titandioxid allein.

Die benötigten Reaktionstemperaturen liegen häufig höher als der Siedepunkt des Benzotrifluorids, so daß in einem Druckgefäß gearbeitet werden muß.

Neben Benzotrifluorid sind auch substituierte Trifluormethylbenzole einsetzbar (siehe Tabelle).

Die Reaktion von halogenierten Carbonsäuren mit difluorchlormethylsubstituierten Aromaten führt in Gegenwart der obengenannten Katalysatoren ebenfalls zu den gewünschten Carbonsäurefluoriden. Die Reaktionstemperaturen liegen dabei unter denen für entsprechend substituierte Trifluormethylaromaten.

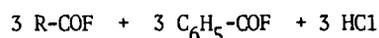
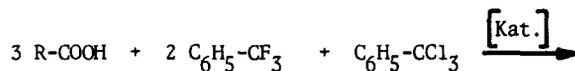


R = halogener Rest

Ar = (substituierter) Aromat

Die Umsetzung verläuft jedoch nicht ausschließlich nach der voranstehenden Reaktionsgleichung, denn als Nebenprodukt erhält man das halogenierte Carbonsäurechlorid R-COCl und auch Flußsäure. Es wurde nicht geprüft, ob im Reaktionsgemisch auch (substituiertes) Benzoesäurechlorid vorhanden ist.

Statt des difluorchlormethylsubstituierten Aromaten kann auch ein 2 : 1 Gemisch von Trifluormethylaromaten und Trichlormethylaromaten eingesetzt werden. Auch in diesem Fall erhält man als Hauptprodukt das halogenierte Carbonsäurefluorid neben geringen Mengen des entsprechenden Säurechlorids.



Es hat sich gezeigt, daß der Zusatz an katalytischen Mengen Benzotrifluorid zu dem eingesetzten Benzotrifluorid in vielen Fällen eine höhere Ausbeute an dem gewünschten Säurefluorid bewirkt.

Sowohl beim Einsatz des Difluorchlormethylaromaten, als auch bei Verwendung des Gemisches aus Trifluormethyl- und Trichlormethylaromaten entsteht als Halogenwasserstoff vornehmlich HCl und nur wenig HF, so daß in Geräten aus Borsilicatglas gearbeitet werden kann, wenn ein geringer Angriff der Flußsäure in Kauf genommen wird. Ansonsten müssen die Umsetzungen in Geräten aus Stahl, rostfreiem Stahl oder PTFE durchgeführt werden.

Für die voranstehend, beschriebenen Reaktionen wurde eine Reihe unterschiedlicher, halogenierter Carbonsäuren eingesetzt. Einzelheiten sind der Tabelle zu entnehmen.

Die Abtrennung der Flußsäure von den gewünschten Säurefluoriden erfolgt entweder durch Zusatz von Natriumfluorid oder durch Zugabe eines tertiärenamins zum Reaktionsgemisch bzw. zum abdestillierten Säurefluorid / HF-Gemisch und anschließende Destillation. Die Verwendung von tertiärenaminen ist insofern günstig, weil die Handhabung von Feststoffen entfällt und außerdem ein Mol Amin in der Lage ist, bis zu 3 Mol Fluorwasserstoff zu binden. Dabei entstehen die sehr stabilen und hochsiedenden Produkte $\text{Amin} \cdot 3 \text{HF}$ ⁶⁾.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsvorschrift A

In einem Glaskolben, der mit Magnetprüher, Thermometer, Rückflußkühler und nachgeschalteter Kältefalle (- 78°C) ausgestattet ist, legt man die halogenierte Carbonsäure, das Trihalogenmethylbenzol und den Katalysator vor. Der Ansatz wird langsam auf Reaktionstemperatur gebracht. Wenn niedrigsiedende ($K_p \ll RT$) Säurefluoride entstehen, wird das Produkt in der Kältefalle kondensiert und anschließend durch Kälte-destillation gereinigt. Sonst wird direkt destilliert. Bei der Aufarbeitung kann NaF als Bindemittel für eventuell vorhandene HF zugegeben werden.

TABELLE

R-COOH R=	(Mol)	Aromat (Mol)	Katalysator (m Mol)	Methode	Reaktions- - Temperatur - Zeit	max. Druck bar (bei °C)	Aufarbeitung mit (Mol)	R-COF Ausb. %
H-CF ₂ -CF ₂	(0.55)		ZnCl ₂ (3.7)	A	60 - 80°C	-	-	51 ^a
H-CF ₂ -CF ₂	(0.5)		TiO ₂ (6.25) TiCl ₄ (2.6)	A		-	NaF (1.2) CH ₃ CN (150 ml)	57 ^b
H-CF ₂ -CF ₂	(2)	C ₆ H ₅ -CF ₃	TiO ₂ (25) TiCl ₄ (10.5)	B	90 - 120°C	-	NaF, CH ₃ CN	69
H-CF ₂ -CF ₂	(10.27)	C ₆ H ₅ -CF ₃	TiO ₂ (62.5) TiCl ₄ (26.3)	C	130°, 21 h	21 (130°)	NaF (13) Diglyme (500 ml)	92 ^c
H-CF ₂ -CF ₂	(15)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (17.55) C ₆ H ₅ -OCCl ₃ (0.13)	TiO ₂ (62.5) TiCl ₄ (26.3)	C	130°, 6 h	20.5 (130°)	Bu ₃ N (5.5)	90
H-CF ₂ -CF ₂	(2)	C ₆ H ₅ -CF ₃	TiO ₂ (12.5)	C	130°, 19 h	18 (130°)	NaF (3)	76
H-CF ₂ -CF ₂	(0.25)		TiO ₂ (12.5) TiCl ₄ (5.3)	A	100°	-	-	74

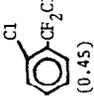
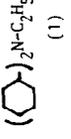
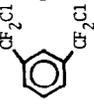
(Fortgesetzt)

TABELLE (Fortsetzung)

R-COOH R= (Mol)	Aromat (Mol)	Katalysator (m Mol)	Methode	Reaktions- - Temperatur - Zeit	max. Druck bar (bei °C)	Aufarbeitung mit (Mol)	R-COF Ausb. %
H-CF ₂ -CF ₂ (2)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (1.47) C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.75)	TiO ₂ (12.5) TiCl ₄ (5.3)	C	90°, 2 h 130°, 3 h	35 (130°)	NaF (1.2) CH ₃ CN (100 ml)	75
H-CF ₂ -CF ₂ (2)	 Cl (2.2)	TiO ₂ (12.5) TiCl ₄ (5.3) ^d	C	130°, 18 h	20 (130°)	Bu ₃ N (0.78)	77
H-CF ₂ -CF ₂ (2)	 Cl e (2.2)	TiO ₂ (12.5) TiCl ₄ (5.3)	C	130°, 18 h	20 (130°)	Bu ₃ N (0.78)	77
H-CF ₂ -CF ₂ (2)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (2.2) C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.05)	Al ₂ O ₃ (9.8) AlCl ₃ (7.5)	C	130°, 45 h	17 (130°)	Bu ₃ N (0.75)	63
H-CF ₂ -CF ₂ (2)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (2.2) C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.05)	ZnO (12.3) ZnCl ₂ (7.4)	C	130°, 45 h	15 (130°)	Bu ₃ N (0.75)	57 ^f
H-CF ₂ -CF ₂ (1)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (1.1) C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.026)	Fe ₂ O ₃ (6.3) FeCl ₃ (6.2)	C	130°, 15 h	13 (130°)	Bu ₃ N (0.35)	31

H-CF ₂ -CF ₂ (2)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (2.2) C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.026)	HgO (4.6) HgCl ₂ (3.7)	C	130°, 18 h	14 (130°)	Bu ₃ N (0.75)	44
H-CF ₂ -CF ₂ (1)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (1.1) C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.013)	TiO ₂ (12.5) NiCl ₂ (7.7)	C	130°, 19 h	18 (130°)	Bu ₃ N (0.75)	64
H-CF ₂ -CF ₂ (2)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (2.2) C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.026)	CuO (12.6) CuCl ₂ x 2 H ₂ O (5.9)	C	130°, 15 h	14 (130°)	Bu ₃ N (0.75)	43
H-CF ₂ -CF ₂ (15)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (17.55)	B ₂ O ₃ (72)	C	130°, 19 h	24 (130°)	Bu ₃ N (5.5)	89
H-CF ₂ -CF ₂ (15)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (18)	B(OCH ₃) ₃ (96)	C	130°, 19 h	20.5 (130°)	Bu ₃ N (5.5)	88
H-CF ₂ -CF ₂ (14.5)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (18)	BF ₃ (176)	C	130°, 16 h	25 (130°)	Bu ₃ N (5.5)	92
CF ₃ (5)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (5.4)	TiO ₂ (25) TiCl ₄ (10.5)	C	130°, 20 h	44 (130°)	Bu ₃ N (5.6)	90

TABELLE (Fortsetzung)

R-COOH R=	Aromat (Mol)	Katalysator (m Mol)	Methode	Reaktions- - Temperatur - Zeit	max. Druck bar (bei °C)	Aufarbeitung mit (Mol)	R-COF Ausb. %
CF ₃ -(CF ₂) ₆ (0.7)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (0.7)	TiO ₂ TiCl ₄	C (12.5) (5.3)	130°, 20 h	6 (130°)	NaF (1.43)	60
CF ₃ -(CF ₂) ₆ (0.35)	 (0.45)	TiO ₂ TiCl ₄	A (6.25) (2.6)	120 - 130°	-	NaF (0.24)	85
CHFCl (2)	C ₆ H ₅ -CF ₃ (2.2)	TiO ₂ TiCl ₄	C (12.5) (5.3)	130°, 18 h	18 (130°)	 (1)	47
CCl ₃ (0.4)	 (0.22)	TiO ₂ TiCl ₄	A (12.5) (5.3)	50 - 90°	-	NaF (0.36)	70
CF ₂ -CF ₂ ^g	C ₆ H ₅ -CF ₃ (2)	TiO ₂ TiCl ₄	C (12.5) (5.3)	130°, 20 h	12 (130°)	Bu ₃ N (0.76)	(50 g)
Br-CF ₂ -CF ₂ (1)	 (1.2)	TiO ₂	A (12.5)	110°	-	-	71 h
H-(CF ₂) ₄ (0.5)	C ₆ H ₅ -CF ₂ Cl (0.64)	B ₂ O ₃ TiCl ₄	A (14.4) (4.5)	60 - 100°	-	-	73
H-CF ₂ -CF ₂ (0.05)	C ₆ H ₅ -CCl ₃ (0.6)	-	A	50 - 75°	-	-	R-COCl 87 %

Anmerkungen zur Tabelle

- a H-CF₂-CF₂-COF Kp 6 - 9°C.
- b Außerdem werden 12 % H-CF₂-CF₂-COCl (Kp 38 - 40°C) isoliert.
- c Nach Aufarbeitung mit 0.37 Mol Tri-n-butylamin (Bu₃N) pro Mol eingesetzter Säure beträgt die Ausbeute 93 %.
- d Der gleiche Ansatz mit 8.1 m Mol TiF₄ statt TiCl₄ ergibt ebenfalls 77 % H-CF₂-CF₂-COF.
- e Der gleiche Ansatz mit 2.2 Mol 2-Fluor-6-chlorbenzotrifluorid als Aromat liefert 43 % H-CF₂-CF₂-COF.
- f Der gleiche Ansatz mit 6.7 m Mol SbCl₅ als Katalysator liefert nach 39 h bei 130°C 67 % H-CF₂-CF₂-COF.
- g 156 g, stark wasserhaltig, daher genaue molare Menge nicht bekannt.
- h Ohne Zusatz des Katalysators wurde bis 140°C keine Reaktion festgestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift B

Ein Reaktionsgefäß aus PTFE oder nichtrostendem Stahl, das mit einem Magnetrührer, einem Thermometer in einem Schutzrohr und einem Rückflußkühler (letztere aus nichtrostendem Stahl) ausgestattet ist, wird mit der halogenierten Carbonsäure, dem Trihalogenmethyларомaten und dem Katalysator gefüllt. Man erhitzt das Gemisch. Das abgehende Gas wird in einer Kältefalle (- 78°C) aus nichtrostendem Stahl kondensiert und nach Zusatz des Bindemittels für HF destilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift C

Die Reaktion wird in einem Stahllautoklaven, der mit einem Hub-Schub-Rührer ausgestattet ist, unter Eigendruck durchgeführt. Man legt die halogenierte Carbonsäure, den Trihalogenmethyларомaten und den Katalysator vor und heizt mehrere Stunden auf Reaktionstemperatur. Bei niedrigsiedenden Säurefluoriden ($K_p \ll RT$) gast man das Säurefluorid und die entstandene HF in eine Kältefalle (- 78°C) aus nichtrostendem Stahl ab und destilliert nach Zusatz des Bindemittels für HF. Höhersiedende Säurefluoride werden isoliert, indem man zum Reaktionsgemisch das Bindemittel für HF gibt und anschließend destilliert.

Achtung: Die Reaktion von HF mit tertiärem Amin verläuft stark exotherm.

LITERATUR

- 1 M. Lustig, J.K. Ruff, Inorg. Chem. 3 (1964) 287.
- 2 R.E. Banks, Fluorocarbons and their Derivatives; Oldbourne Press London 1964, Seite 48 und dort zitierte Literatur.
- 3 M. Hauptschein, C. Lawrence, DBP 1 211 619 (1966).
- 4 P. Tarrant, C.G. Allison, K.P. Barthold, E.C. Stump Jr., Fluorine Chem. Rev. Vol. 5, (1971) 77.
- 5 D.G. Cox, L.G. Spragne, D.J. Burton, J. Fluorine Chem. 23 (1983) 383.
- 6 R. Franz, J. Fluorine Chem. 15 (1980) 423.