

ALFRED DORNOW und MANFRED SIEBRECHT

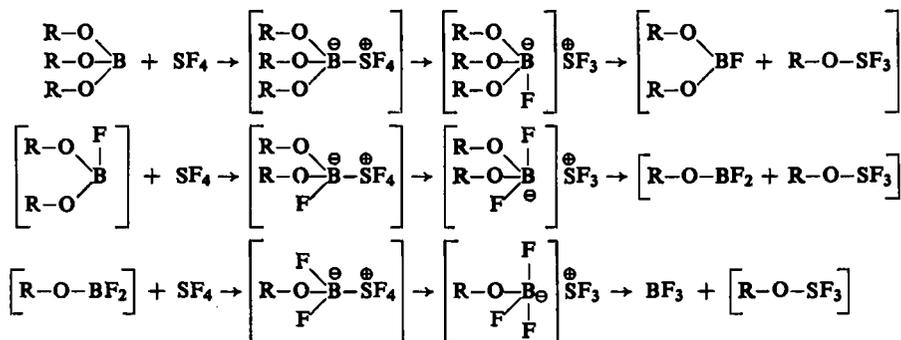
Über die Umsetzung von Borsäureestern mit Schwefeltetrafluorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 2. September 1961)

Aliphatische Borsäuretriester wurden mit Schwefeltetrafluorid umgesetzt. Ester mit geradkettigen, mit verzweigten Alkylresten, mit Cyclohexanol oder Milchsäure reagieren mit Schwefeltetrafluorid im wesentlichen zu den erwarteten Fluoriden, in wenigen Fällen zu den entsprechenden Olefinen.

Die Umsetzungen von Alkoholen mit Schwefeltetrafluorid in Druckrohren lieferten als Hauptprodukt die Dialkyläther, während sich Alkalialkoholate zu den Dialkyläthern und den Dialkylsulfiten umsetzten. Die Borsäureester ergaben bei der Reaktion mit Schwefeltetrafluorid die bisher besten Resultate bei der Synthese eines Alkylfluorids mit Schwefeltetrafluorid.

Die Bildung der Alkylfluoride könnte durch folgende Reaktionsstufen eingeleitet werden, da das Bor in Borsäureester ein Elektronenacceptor, das Schwefeltetrafluorid ein Elektronendonator ist:



Analog wird nach F. SEEL¹⁾ Schwefeltetrafluorid an Borfluorid angelagert:



Eine weitere Stütze erfährt der oben formulierte Reaktionsweg durch die Beobachtung V. GASSELINS²⁾, der feststellte, daß sich das angenommene Zwischenprodukt (R-O)₂BF aus Borsäureester und Bortrifluorid bildet und sehr unbeständig ist. Ebenso versuchten H. G. COOK und Mitarbb.³⁾, das Borsäure-dibenzylester-fluorid herzustellen: (C₆H₅·CH₂)₂BF. Sie erhielten eine Flüssigkeit, die sich beim Versuch

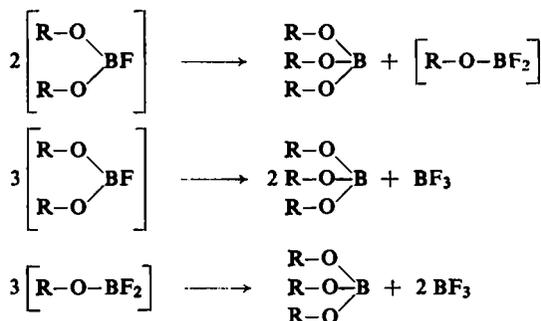
¹⁾ F. SEEL, XVII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Kurzreferate S. 96, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1959.

²⁾ V. GASSELIN, Ann. Chimie 3, 46 [1894].

³⁾ H. G. COOK, J. D. ILETT, B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, J. chem. Soc. [London] 1950, 3125.

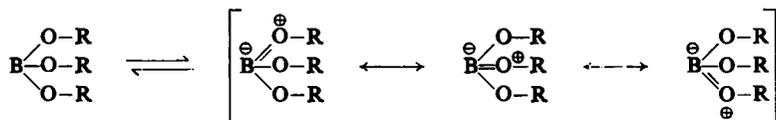
der Destillation bei etwa 100° zersetzte. Auch ein Borsäure-alkylester-difluorid, das als zweite mögliche Zwischenstufe angenommen wurde, erhielt V. GASSELIN²⁾ durch Sättigen eines Borsäureesters mit Bortrifluorid. Damit liegt die Bildung von Borsäure-dialkylester-fluoriden und -alkylester-difluoriden als Zwischenprodukte durchaus im Bereich des Möglichen.

Die weiteren angenommenen Umsetzungen der Borsäure-dialkylester-fluoride zu -alkylester-difluoriden und schließlich zum Bortrifluorid ließen sich auch durch eine Disproportionierung des Borsäure-dialkylester-fluorids beschreiben.



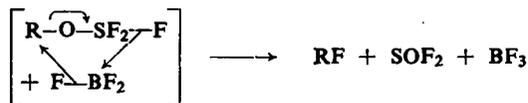
Eine derartige, schnelle Disproportionierung fand L. H. THOMAS⁴⁾ bei gemischten Borsäureestern wie RO-B(OR')_2 .

Es ist wenig wahrscheinlich, daß das Schwefeltetrafluorid sofort ein Sauerstoffatom im Borsäureester angreift, um die O-B-Bindung zu spalten, denn D. L. YABROFF und Mitarbb.⁵⁾ empfehlen für den Borsäureester auf Grund ihrer Untersuchungen die Formulierung:



Da aber auch das Schwefeltetrafluorid polar im Sinne der Grenzformel $\overset{\oplus}{\text{F}}-\overset{\oplus}{\text{S}}\text{F}_3$ ist, würde diese Tatsache nur unsere Annahme unterstreichen, daß Zwischenprodukte wie $(\text{R-O})_3\text{BF}-\overset{\oplus}{\text{S}}\text{F}_3$ eine Rolle spielen.

Als letzter Schritt zur Bildung des Alkylfluorids käme dann die Reaktion in Frage, die auch W. R. HASEK und Mitarbb.⁶⁾ für die Umsetzung von Aldehyden mit Schwefeltetrafluorid annehmen, nämlich Abspaltung von Thionylfluorid unter dem Einfluß von BF_3 oder ähnlichen Fluoriden.



4) L. H. THOMAS, J. chem. Soc. [London] 1946, 823.

5) D. L. YABROFF, K. BRANCH und H. J. ALMQUIST, J. Amer. chem. Soc. 55, 2935 [1933].

6) W. R. HASEK, W. C. SMITH und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. 82, 543 [1960].

Wir setzten nun eine ganze Reihe von Borsäureestern mit Schwefeltetrafluorid um, Borate mit geradkettigen, mit verzweigten Alkylresten, Borsäureester, die aus einem cyclischen Alkohol wie aus einem Hydroxysäureester hergestellt waren, und gelangten zu den entsprechenden Fluoriden. Dabei ist eine Isomerisierung etwa unter dem Einfluß des Borfluorids oder des bei der Aufarbeitung entstehenden Fluorwasserstoffs durchaus möglich.

In zwei Fällen — bei Borsäureestern mit verzweigter Kette, nämlich bei Tris-[2-äthyl-n-hexyl]-borat und Tris-[2.6.8-trimethyl-nonyl-(4)]-borat — bildeten sich statt der erwarteten Fluoride nur die entsprechenden Olefine, deren Bildung durch Abspaltung von Flußsäure aus den erwarteten Fluoriden zu erklären ist.

Daß bei der Darstellung von Alkylfluoriden auch Olefine entstehen, zeigte bereits F. SWARTS⁷⁾ bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Quecksilber(I)-fluorid oder Silberfluorid. Er erhielt neben Amylfluorid Penten-(1), neben Octylfluorid Octen-(1).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Überlassung der Verbrennungsapparatur.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Hexylfluorid*: In 25 g (0.08 Mol) *Borsäure-tri-n-hexylester*⁸⁾, gelöst in 150 ccm absol. Äther, wurden bei -70° 39 g (50% Überschuß) *Schwefeltetrafluorid* eingeleitet. Die Lösung farbte sich dunkel, und alsbald schied sich wenig Öl ab. Nachdem das Reaktionsgemisch 12 Stdn. unter Calciumchlorid-Verschluß bei Raumtemperatur gestanden hatte, erhitzte man 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden. Die Lösung wurde abgekühlt und einige Male mit Wasser geschüttelt, um noch gelöstes Schwefeltetrafluorid und Flußsäure zu entfernen. Man trocknete die äther. Lösung mit Natriumsulfat, dann destillierte man über eine Widmer-Kolonnen und erhielt: 8.1 g (30.8% d. Th.) *Hexylfluorid* vom Sdp. 92° (Lit.⁹⁾: 93°). 3.0 g *Hexanol* vom Sdp. $153-156^{\circ}$ (Lit.¹⁰⁾: 157°). Es blieben noch etwa 10 g Teer als Rückstand zurück.

2. *Octylfluorid*: In eine auf -70° abgekühlte Lösung von 20.0 g (0.05 Mol) *Tri-n-octylborat*¹¹⁾ in 150 ccm absol. Äther leitete man 24.0 g (50% Überschuß) SF_4 ein und ließ allmählich unter Calciumchlorid-Verschluß auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Lösung dunkel farbte und ein wenig Öl abschied. Nach 24 Stdn. wurde $1/2$ Stde. zum Sieden erhitzt, mit Wasser geschüttelt, getrocknet und über eine Kolonne destilliert. 9.0 g (43.9% d. Th.) *Octylfluorid* gingen bei $135-150^{\circ}$ über. Erneute Destillation ergab einen Sdp. von 142° (Lit.¹²⁾: 142°). Ferner wurden 1.8 g *Octanol*, Sdp.₁₂ 92° (Lit.¹³⁾: 90.2°), erhalten.



7) F. SWARTS, Bull. Acad. roy. Belgique Classe de sciences [5] 7, 438 [1921]; C. 1921 III, 1457.

8) A. SCATTERGOOD, W. H. MILLER und J. GAMMON, J. Amer. chem. Soc. 67, 2150 [1945].

9) W. F. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 70, 2596 [1948].

10) A. ZANDER, Liebigs Ann. Chem. 224, 82 [1884].

11) Es wurde ein Präparat der Fa. TH. SCHUCHARDT, München, verwandt.

12) Org. Syntheses 36, 40 [1956].

13) P. E. VERKADE und J. COOPS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 907 [1927].

3. *Dodecylfluorid*: Wie bei 2. aus 20.0 g (0.035 Mol) *Tri-n-dodecylborat*¹¹⁾ in 150 ccm absol. Äther und 23.0 g (0.21 Mol) SF_4 . Die Lösung wurde nach 24 Stdn. 1 Stde. gekocht und aufgearbeitet: 10.4 g (52.0% d. Th.) *Dodecylfluorid*, Sdp.₁₂ 98–108° (Lit.¹²⁾: Sdp.₃ 93–95°. 5.1 g *Dodecanol*, Sdp.₁₂ 141° (Lit.¹⁴): 138–139°.

$C_{12}H_{25}F$ (188.3) Ber. C 76.54 H 13.38 Gef. C 77.32 H 13.43

4. *2-Äthyl-hexen*: 15.0 g (0.037 Mol) *Tris-[2-äthyl-hexyl]-borat*¹¹⁾ wurden wie bei 1. mit 18.5 g (0.17 Mol = 50% Überschuß) SF_4 bei –70° umgesetzt. Nach 2 Tagen wurde aufgearbeitet. Es destillierten 10.5 g bei 124° über (Lit.¹⁵): 119–120°. Es blieb nur sehr wenig undestillierbares Öl zurück. Ausb. 84.5% d. Th. *2-Äthyl-hexen*.

C_8H_{16} (112.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.94 H 14.40

5. *2.6.8-Trimethyl-nonen*: Wie bei 3. aus 20.0 g (0.035 Mol) *Tris-[2.6.8-trimethyl-nonyl-(4)]-borat*¹¹⁾ in 150 ccm absol. Äther und 23.0 g (0.21 Mol = 100% Überschuß) SF_4 : 14.5 g (81.5% d. Th.) *2.6.8-Trimethyl-nonen* vom Sdp.₁₂ 70–71°.

$C_{12}H_{24}$ (168.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.60 H 14.14

6. *Cyclohexylfluorid*: Wie bei 2. aus 20.0 g (0.065 Mol) *Tricyclohexylborat*³⁾ in 150 ccm absol. Äther und 31.5 g (0.29 Mol = 50% Überschuß) SF_4 . Nachdem der Äther abdestilliert worden war, setzte man die Destillationsapparatur sofort unter ein Vakuum von 180 Torr, um so eine erhöhte Temperatur zu vermeiden, da sich Cyclohexylfluorid nur unter Zersetzung bei Normaldruck destillieren läßt: 11.6 g (58.5% d. Th.) *Cyclohexylfluorid*¹⁶⁾ vom Sdp.₁₈₀ 58–59°. Aus dem Rückstand destillierten noch 2.7 g *Cyclohexanol* bei 163–165°.

$C_6H_{11}F$ (102.1) Ber. C 70.54 H 10.85 Gef. C 70.89 H 10.90

7. *α-Fluor-propionsäure-äthylester*

a) *Tris-[milchsäure-äthylester]-borat*: 60.0 g (0.508 Mol) *Milchsäure-äthylester* erhitzte man mit 5.9 g (0.845 Mol) *Borsäure-anhydrid* und 250 ccm Toluol 20 Stdn. im Soxhlet-Extraktionsapparat, der mit 30 g entwässertem Kupfersulfat beschickt war. Die Destillation lieferte 6.0 g *Milchsäure-äthylester* vom Sdp. 152–155° und 39.0 g (63.5% d. Th.) *Triborat* vom Sdp._{0.4} 140–141°.

$C_{15}H_{27}BO_9$ (362.2) Ber. C 49.74 H 7.51 Gef. C 49.37 H 7.56

b) *α-Fluor-propionsäure-äthylester*: 20.0 g (0.055 Mol) des *Triborats*, in 150 ccm absol. Äther gelöst, wurden wie üblich mit 27.0 g (0.250 Mol) SF_4 umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation lieferte 3.2 g (16.1% d. Th.) *α-Fluor-propionsäure-äthylester*¹⁷⁾ vom Sdp. 122–124° (Lit.: 122.5–123°). Es blieben etwa 8 g Teer zurück.

$C_5H_9FO_2$ (120.1) Ber. C 49.99 H 7.55 Gef. C 49.53 H 7.56

¹⁴⁾ C. GRUNDMANN, Chem. Ber. 81, 511 [1948].

¹⁵⁾ J. M. CHURCH, F. C. WHITMORE und R. V. MC GREW, J. Amer. chem. Soc. 56, 180 [1934].

¹⁶⁾ S. M. MC ELVAIN und J. W. LANGSTON, J. Amer. chem. Soc. 66, 1759 [1944].

¹⁷⁾ E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, A. SPORZYNSKI und J. WNUK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 66, 413 [1943].