

Über die Gewinnung von Alkylfluoriden aus Alkoholen

VON K. WIECHERT UND R. HOFFMEISTER¹⁾

Inhaltsübersicht

Es wurden die Umsetzungen verschiedener Alkohole mit wasserfreiem Fluorwasserstoff und mit Thionylfluorid einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Einleitung

Zur Darstellung von Monofluoralkanen bestehen hauptsächlich drei Möglichkeiten:

1. Die Anlagerung von Fluorwasserstoff an Alkene. Nach GROSSE und LINN²⁾ findet daneben bei höheren Temperaturen eine Polymerisation statt. Bei tiefen Temperaturen überwiegt die Bildung der Alkylfluoride, ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit gering.

2. Der Austausch anderer Halogene gegen Fluor. Dieser Weg ist bei Anwendung geeigneter Fluoride (AgF, TlF, HgF, KF) wohl stets gangbar. Störend wirkt hier, daß entweder das als Fluorierungsmittel eingesetzte anorganische Fluorid oder das daraus entstehende Halogenid in dem Reaktionsmedium unlöslich ist. Eine vollständige Ausnutzung des angebotenen Fluors ist daher nur in wenigen Fällen möglich. Bei Verwendung des SWARTSSCHEN Fluorierungskatalysators ($\text{SbF}_3 + \text{SbCl}_5$) sowie mit wasserfreiem Fluorwasserstoff³⁾ kann man nur polyhalogenierte Alkane darstellen.

3. Ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Fluor. Für die Umsetzung von Alkoholen mit HF liegen nur wenige Literaturangaben vor. Die genannten Nachteile scheinen bei diesem Verfahren fortzufallen. Deshalb wurde diese Reaktion in verschiedenen Ausführungsformen näher untersucht.

I. Umsetzung von Alkoholen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff

Es bestanden gewisse Bedenken gegen dies Verfahren. Eine 100proz. Umsetzung war nicht zu erwarten, da sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht einstellt. Das gebildete Wasser wirkt im Fluorwasserstoffsystem verseifend auf die entstehenden Alkylfluoride und kann eine intensive Korrosion des Gefäßmaterials hervorrufen. Inwieweit die dabei auftretenden Metallfluoride den Ablauf der Reaktion beeinflussen, ist nicht bekannt.

MESLANS hat diese Reaktion als erster untersucht und festgestellt, daß Alkohole mit HF erst oberhalb von 140° verestert werden. Bei 220° wird Äthanol in einem mit Edelmetall ausgekleideten Autoklaven durch die 4fach molare Menge HF zu 60% umge-

¹⁾ Aus der Diplomarbeit von R. HOFFMEISTER, Greifswald 1953, ergänzt durch andere Versuche.

²⁾ A. V. GROSSE u. C. B. LINN, J. org. Chem. **3**, 26 (1938).

³⁾ Im folgenden kurz als HF bezeichnet.

setzt⁴⁾, die Propanole bei 200° nur zu 33%⁵⁾. Mit abnehmender Menge an HF wird in steigendem Maße Äther statt Alkylfluorid gebildet, bei einem Molverhältnis 1:1 fast ausschließlich. Die Anwesenheit von Wasser beeinträchtigt die Ausbeute. Beim Druckerhitzen von Amylol mit HF treten nicht weiter beschriebene Nebenreaktionen ein⁴⁾. Die Untersuchungen von FREDENHAGEN und Mitarbeitern⁶⁾ haben ergeben, daß in HF gelöste Alkohole durch mehrstündiges Sieden (20—25°) nicht verändert werden. SIMONS⁷⁾ behauptet, daß Alkohole bei längerem Stehen oder bei höheren Temperaturen in HF Dehydratisierung erleiden (experimentelle Angaben fehlen).

Im Gegensatz dazu konnten wir n-Butanol und andere kurzkettige Alkohole nach 21tägigem Stehen mit HF bei 15° quantitativ wiedergewinnen. Jedoch wurde n-Nonanol nur zu 66% zurückerhalten, daneben entstanden 28% polymere Olefine. — Beim Druckerhitzen von n-Butanol, n-Heptanol und Dekanol mit HF auf 100° wurden neben den unveränderten Alkoholen (80—60%) nur hochsiedende fluorfreie Polyalkene gefunden. Ihre Menge nimmt mit der C-Zahl der Alkohole zu. β,β' -Dioxy-diäthyläther wurde überhaupt nicht angegriffen.

Die Umsetzung von Alkoholen mit flüssigem HF stellt entsprechend den Formulierungen von FREDENHAGEN⁶⁾ eine Ionenreaktion dar:



Es wurde daher der Einfluß einer Erhöhung der Fluorionenkonzentration untersucht. Molare Mengen von n-Butanol und Natriumfluorid wurden mit einem 10fach molaren Überschuß an HF auf Temperaturen bis zu 100° erhitzt. Auch in diesem HF-basischen Milieu wurden keine nennenswerten Mengen an Butylfluorid erhalten. Nur 30—40% des Butanols wurden zurückgewonnen, also noch mehr Polymere gebildet als ohne Fluoridzusatz. Inwieweit gemäß HENNE⁸⁾ durch Einwirkung von Metallfluorid ein primär entstandenes Alkylfluorid unter HF-Abspaltung in das Olefin übergeht und polymerisiert, kann nicht entschieden werden.

Bei der Einwirkung von HF auf Cyclohexanol konnte als einziges Produkt der bei 70° ausgeführten Druckreaktion Dicyclohexyläther in 61proz. Ausbeute isoliert werden. Es besteht die Möglichkeit, daß daneben Cyclohexylfluorid aufgetreten ist, das unter diesen Bedingungen in HF und Cyclohexen zerfiel und anschließend polymerisierte (vgl. SIMONS und MEUNIER⁹⁾).

⁴⁾ M. MESLANS, Ann. chim. phys. [7] 7, 44 (1896).

⁵⁾ M. MESLANS, Ann. chim. phys. [7] 1, 346 (1894).

⁶⁾ K. FREDENHAGEN u. Mitarb., Z. phys. Chem., Abt. A 164, 176 (1933).

⁷⁾ J. H. SIMONS, Fluorine Chemistry, Vol I. p. 239. New York 1950.

⁸⁾ A. L. HENNE, Aliphatic Fluorine Compounds, Organic Reactions, Vol. II, p. 73. New York 1944.

⁹⁾ J. H. SIMONS u. A. C. MEUNIER, J. Amer. chem. Soc. 63, 1921 (1941).

Ein ganz anderes Verhalten zeigten die araliphatischen Alkohole. Bei der stark exothermen Reaktion von Benzylalkohol und β -Phenyläthylalkohol mit HF wurden die entsprechenden Fluoride nicht erhalten. Auch konnten die Alkohole nicht zurückgewonnen werden. Vielmehr trat eine Polykondensation ein, die im Falle des Benzylalkohols zu einem thermoplastischen Körper der Zusammensetzung $(C_6H_4-CH_2-)_x$ führte. Ein ähnliches Produkt erhielten bereits SWARTS¹⁰⁾ und TRONOW¹¹⁾ bei ihren Versuchen, Benzylfluorid aus dem Chlorid zu gewinnen. Auch spaltet nach INGOLD¹²⁾ Benzylfluorid leicht HF ab und geht in das Polymere über.

Fluorwasserstoff wirkte auf Benzylalkohol in wesentlich stärkerem Maße dehydratisierend ein als andere Reagenzien (vgl. ¹³⁾¹⁴⁾). Beim Eintropfen in HF entstand sofort der polymere Kohlenwasserstoff als unlösliches fluorfreies farbloses Produkt. Analog, nur wesentlich langsamer reagierte Benzylchlorid bei 15° mit HF.

SHRINER und BERGER¹⁵⁾ haben bei anders gewonnenen Polykondensaten eine Verknüpfung in o- oder p-Stellung festgestellt. Daher reagierte o-Oxybenzylalkohol nicht so intensiv¹⁶⁾. Die von CALCOTT und Mitarbeitern¹⁷⁾ geäußerte Annahme, daß sich ein Hexaphenylcyclohexan bilden soll, ist sicher unzutreffend. Das mit HF erhaltene Produkt konnte durch Fällung in Fraktionen unterschiedlicher molekularer Größe zerlegt werden. Das Polykondensat mit dem niedrigsten Molekulargewicht wies einen Schmelzpunkt von ungefähr 50° auf, während das Polymerengemisch bei rund 70° erweichte. Hexaphenylcyclohexan schmilzt bei 276—280°¹⁵⁾. Gegen das Vorliegen dieser Verbindung und für die Entstehung von linearen Polykondensaten sprach auch das Molekulargewicht, das rund 1000 betrug.

β -Phenyläthylalkohol ergab ebenfalls einen fluorfreien, in HF unlöslichen hochmolekularen Kohlenwasserstoff. Entgegen den Behauptungen von KLATT¹⁸⁾ konnte β -Phenyläthanol nicht wiedererhalten werden. Das mit HF bei 100° in quantitativer Ausbeute gewonnene, fast farblose Polykondensat war hart, konnte durch Umfällen gereinigt werden und erweichte oberhalb von 50°, was mit dem Polykonden-

¹⁰⁾ F. SWARTS, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1533 (1924).

¹¹⁾ B. TRONOW u. E. KRÜGER, J. russ. phys. chem. Soc. **58**, 1270 (1926).

¹²⁾ C. K. INGOLD u. E. H. INGOLD, J. chem. Soc. (London) **1928**, 2249.

¹³⁾ S. CANNIZZARO, Liebigs Ann. Chem. **92**, 114 (1854).

¹⁴⁾ P. SABATIER u. A. MAILHE, Ann. chim. [8] **20**, 301 — 329.

¹⁵⁾ R. L. SHRINER u. A. BERGER, J. org. Chem. **6**, 305 (1941).

¹⁶⁾ W. KLATT, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 225 (1935).

¹⁷⁾ W. S. CALCOTT, J. M. TINKER u. V. WEINMAYR, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1010 (1939).

¹⁸⁾ W. KLATT, Dissertation, Greifswald 1932.

sationsgrad von rund 3,5 in Einklang steht. Der oxydative Abbau mit Permanganat führte nur zu Terephthalsäure. Demnach war auch hier eine cyclische Struktur auszuschließen und lag ein lineares Poly-p-xylylen vor¹⁹⁾.

Die derart aus Benzylalkohol und β -Phenyläthylalkohol erhaltenen Thermoplaste sind insofern von Interesse, als sie beständig gegenüber HF sind. Sie nehmen vorübergehend geringe Mengen HF auf, wobei das Polykondensat opak wird und ein wenig quillt.

Benzoin wurde bei Raumtemperatur durch HF nicht verändert und konnte quantitativ wiedergewonnen werden. Beim Druckerhitzen auf 100° fand eine Disproportionierung statt. Es wurden Benzil und Desoxybenzoin in zusammen rund 60proz. Ausbeute gebildet. Der Rest bestand aus nicht umgesetztem Benzoin und geringen Mengen harziger Produkte. Tetraphenylfuran, das bei Einwirkung von HCl auf Benzoin entsteht²⁰⁾, wurde bei Anwendung von HF nicht beobachtet. Dismutationen in HF waren bisher unbekannt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Einwirkung von HF auf primäre und auch sekundäre Alkohole als eine wenig geeignete Methode zur Gewinnung der entsprechenden Fluoride anzusehen ist. Sofern überhaupt eine Reaktion eintritt, kann eine Dehydratisierung zum Olefin, das sofort polymerisiert, oder zum Äther erfolgen. Araliphatische Alkohole ergeben Polykondensate. Untersuchungen über das Verhalten tertiärer Alkohole sind im Gange.

II. Die Umsetzung von Alkoholen mit Fluorwasserstoff bei Gegenwart dehydratisierender Mittel

HENNE⁸⁾ hat darauf hingewiesen, daß eine Veresterung von Alkoholen mit HF in Gegenwart stark dehydratisierender Substanzen wie Schwefel- und Phosphorsäure kaum zum Erfolg führen dürfte, da diese Alkylfluoride spalten und die entstehenden Olefine polymerisieren. Andererseits findet sich in der Literatur eine Angabe von PARK²⁵⁾, vermutlich zurückgehend auf eine Publikation von SCHERER²⁶⁾, wonach die Bildung von Methyl- und Äthylfluorid in 80proz. und besserer Ausbeute auf diesem Wege möglich

¹⁹⁾ Ähnliche Produkte befinden sich in den USA unter der Bezeichnung AXF im Handel²¹⁻²³⁾, werden jedoch meist aus 1,2-Dichloräthan und Benzol mit Aluminiumchlorid als Katalysator bei erhöhten Temperaturen dargestellt²⁴⁾.

²⁰⁾ N. ZININ, J. prakt. Chem. **101**, 160 (1867).

²¹⁾ K. SISIDO u. S. KATO, Soc. chem. Ind., Japan, suppl. Bind. **43**, 450 B (1940).

²²⁾ Farbwerke Hoechst, DRP. 400 312.

²³⁾ S. D. SHINKLE, A. E. BROOKS u. G. H. CADY, Ind. Engng. Chem. **28**, 275 (1936).

²⁴⁾ Naugatuck Chemical Co., F.P. 43916.

²⁵⁾ J. D. PARK, in J. H. SIMONS: Fluorine Chemistry, Vol. I, p. 533. New York 1950.

²⁶⁾ O. SCHERER, Angew. Chem. **52**, 457 (1939).

sein soll. Entsprechend beinhaltet ein Patent die Umsetzung von Alkoholen oder ihren Estern mit Schwefelsäure und HF zu den Fluorverbindungen²⁷⁾.

Eigene Versuche zeigten, daß Alkohole beim Eintragen in ein Gemisch von Schwefelsäure und HF bei Raumtemperatur keine Alkylfluoride bilden. Dasselbe war der Fall, wenn in eine Auflösung von n-Butanol in der doppelt molaren Menge konzentrierter Schwefelsäure 5–8 Mol HF bei 20° eingeleitet wurden. Wenn man einen derartigen Ansatz 3 Stunden lang auf 100° im Autoklaven erhitzte, konnte ebenfalls kein Butylfluorid nachgewiesen werden. Vielmehr wurde nur Di-n-butylsulfat in 38proz. Ausbeute neben polymeren Produkten isoliert. Es konnte nicht festgestellt werden, ob als primäres Reaktionsprodukt n-Butylfluorid neben Mono-n-butylsulfat auftrat.

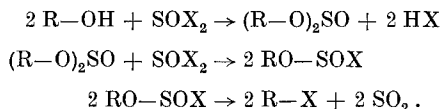
Da in einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und HF stets Fluorsulfonsäure vorliegt²⁸⁾, war es von Interesse zu untersuchen, wie sich Alkohole diesem Reagens gegenüber verhalten. In der Literatur findet sich nur die Angabe, daß aus Fluorsulfonsäure und Äthanol „etwas“ Fluorsulfonsäureester entstehen soll²⁹⁾.

Beim Eintragen von n-Butanol in die gleiche molare Menge Fluorsulfonsäure setzte bei 0° nach wenigen Minuten eine intensive HF-Entwicklung ein, ohne daß bei der stark exothermen Reaktion auch nur eine Spur von Butylfluorid auftrat. Nur Di-n-butylsulfat (29%) sowie hochmolekulare Produkte waren das Ergebnis. Ein entsprechender Ansatz mit überschüssigem HF zeigte das gleiche Resultat. Die Bildung von Fluorsulfonsäure-butylester wurde in keinem Fall beobachtet.

Fluorsulfonsäure unterscheidet sich also in ihrer Reaktion mit einfachen aliphatischen Alkoholen nicht sonderlich von einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und HF. Die Bildung der Alkylfluoride wird durch die Anwesenheit von Schwefelsäure nicht erleichtert.

III. Versuche zur Gewinnung von Alkylfluoriden mittels Thionylfluorid

Die Umsetzung unterschiedlicher Alkohole mit Thionylchlorid verläuft laut BISSINGER und KUNG³⁰⁾ nach folgendem Schema:



²⁷⁾ Standard Oil Development Co., A.P. 2090772.

²⁸⁾ W. TRAUBE u. E. REUBKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1618 (1921).

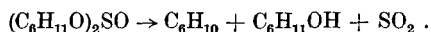
²⁹⁾ J. MEYER u. G. SCHRAMM, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 24 (1932).

³⁰⁾ W. E. BISSINGER u. F. E. KUNG, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2158 (1947).

Der letzte Reaktionsschritt geht nach CARRÉ³¹⁾ bei 60–80° vor sich. Als Lösungsmittel wurden Chlorkohlenwasserstoffe verwendet, welche Chlorwasserstoff nicht lösen. Die Bildung von Äthern tritt bei Verwendung von überschüssigem Isopropanol ein, die von Olefinen niemals.

Analoge Versuche wurden mit Thionylfluorid durchgeführt, das nach SÖLL und KWASNIK³²⁾ aus Thionylchlorid mit SWARTSSchem Katalysator und HF dargestellt wurde. Als Reaktionstemperatur erschienen 100° ausreichend, da die Fluorsulfinsäureester keine wesentlich höheren Zersetzungstemperaturen haben können als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Folgende Alkohole wurden mit Thionylfluorid umgesetzt: n-Butanol, β -Phenyläthylalkohol, Cyclohexanol und Benzoin. In keinem Falle wurde das erwartete Fluorid erhalten, bei den ersten drei Verbindungen erfolgte nur die Bildung der Sulfite. Di-n-butylsulfid entstand in 85proz. Ausbeute, der restliche Alkohol wurde zurückgewonnen. Di- β -phenyläthylsulfid wurde nur in 60proz. Ausbeute isoliert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß dies Sulfid ziemlich leicht SO₂ abspaltet³³⁾. Bei der Umsetzung von Cyclohexanol war es nicht möglich, das Dicyclohexylsulfid zu gewinnen. In Übereinstimmung mit CARRÉ und LIBERMANN³⁴⁾ wurden ausschließlich 40% Cyclohexanol und 32% Cyclohexen erhalten. Beide Verbindungen entstanden unter SO₂-Entwicklung erst während der Vakuumdestillation. Das Rohprodukt war olefinfrei, enthielt jedoch beträchtliche Mengen an organisch gebundenem Schwefel.



Zu einem unerwarteten Ergebnis führte die Umsetzung von Benzoin mit Thionylfluorid in Benzol bei 75°. Das Reaktionsprodukt war frei von Schwefel und Fluor und bestand aus einem Gemisch von 84% Benzil und 12% unverändertem Benzoin. Eine oxydative Wirkung von Thionylchlorid wurde zwar schon bei der Darstellung von Desylchlorid beobachtet³⁵⁾³⁶⁾, jedoch trat niemals Benzil als allein resultierendes Produkt auf. Es sind aber andere Reaktionen bekannt, bei denen Thionylchlorid oxydierend wirkt³⁷⁾³⁸⁾.

³¹⁾ P. CARRÉ, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1064 (1936).

³²⁾ J. SÖLL u. W. KWASNIK, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946 (Fiat-Reviews) **23**, 192.

³³⁾ P. CARRÉ u. D. LIBERMANN, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1248.

³⁴⁾ P. CARRÉ u. D. LIBERMANN, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 160 (1935); L. P. KYRIDES, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1006 (1944).

³⁵⁾ A. MCKENZIE u. H. WREN, J. chem. Soc. (London) **97**, 481 (1910).

³⁶⁾ A. M. WARD, J. chem. Soc. (London) **1929**, 1544.

³⁷⁾ W. B. BROWNELL u. L. C. KING, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2926 (1949).

³⁸⁾ E. KOENIGS u. H. GREINER, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1049 (1931).

GERRARD³⁹⁾ berichtet, daß die Darstellung von Alkylchloriden mittels Thionylchlorid bei um rund 20° tiefer liegenden Temperaturen verläuft, wenn man eine dem Alkohol äquimolare Menge Pyridin hinzufügt. Das Pyridin dient hierbei als Akzeptor für den freiwerdenden Chlorwasserstoff, darüber hinaus soll das gebildete Pyridiniumchlorid den Zerfall der Chlorsulfinsäureester katalysieren. Bei unseren mit Thionylfluorid unternommenen Versuchen bildeten sich während des Einleitens in eine äquimolare Mischung von Alkohol und Pyridin zwei Schichten, deren untere ausschließlich aus Pyridiniumfluorid bestand. Das 4-Pyridyl-Pyridiniumhalogenid³⁸⁾⁴⁰⁾ konnte bei Verwendung von Thionylfluorid überhaupt nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der mit und ohne Pyridin durchgeführten Versuche unterschieden sich nicht sonderlich. Es bildeten sich die Schwefligsäureester.

Umsetzung von Alkoholen mit überschüssigem Thionylfluorid bei Gegenwart von Pyridin

Ausgangsstoff	Temp. °C	Zeit h	Lösungsmittel	Endprodukt	Ausb. %
n-Butanol	100	3	—	Di-n-butylsulfid	85
Di-n-butylsulfid .	100	4	—	Di-n-butylsulfid	92
β -Phenyl-äthyl- alkohol	35—55 ⁴¹⁾	4	Äther	Di- β -phenyläthyl- sulfid	64
Cyclohexanol . .	40—80 ⁴¹⁾	3	Äther	Cyclohexanol	44
				Cyclohexen	29
Benzoin	75	2	—	Benzil	77

Die Bildung der Fluorsulfinate aus den Sulfiten konnte nicht erzwungen werden, was speziell aus dem Versuch mit Di-n-butylsulfid und Thionylfluorid hervorgeht. Infolgedessen konnte auch das Pyridin keine katalytische Fähigkeit entwickeln und diente ausschließlich als Akzeptor für den freiwerdenden HF. Da das Cyclohexanol sich mit und ohne Pyridin ähnlich verhielt, war die Annahme einer Spaltung von primär gebildetem Sulfid nach LIBERMANN⁴²⁾ auszuschließen. β,β' -Dioxy-diäthyläther reagierte mit Thionylfluorid überhaupt nicht. Aus Alkoholen und Thionylfluorid konnten auf dem geschilderten Weg keine Alkylfluoride erhalten werden.

³⁹⁾ W. GERRARD, J. chem. Soc. (London) **1936**, 688.

⁴⁰⁾ A. MICHAELIS u. P. SCHINDLER, Liebigs Ann. Chem. **310**, 153 (1899).

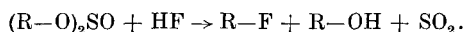
⁴¹⁾ Während des Versuches ansteigend.

⁴²⁾ D. LIBERMANN, Nature (London) **160**, 903 (1947).

IV. Umsetzung von Dialkylsulfiten mit Fluorwasserstoff

Bei der Umsetzung von Alkoholen mit Thionylfluorid entwich der freiwerdende HF infolge seines niedrigen Siedepunktes (Kp. 19,5°, Reaktionstemperaturen 75–100°) aus dem Reaktionsgemisch oder er wurde an Pyridin gebunden und konnte also auf die gebildeten Dialkylsulfite nicht merklich einwirken. Da aber eine Spaltung von Estern anorganischer Säuren durch HF (analog³⁹⁾) in Betracht gezogen werden mußte, wurden Versuche in dieser Richtung unternommen.

Di-n-butylsulfite spaltete beim Eintragen in die 15fache molare Menge HF bei 0° quantitativ SO₂ ab. Die Reaktion verlief nach der Gleichung



In 96proz. Ausbeute wurde n-Butanol erhalten. Das n-Butylfluorid entwich infolge seines niedrigen Siedepunktes (Kp. 32°) zum Teil bei der Entfernung des HF-Überschusses und konnte nur in 50–60proz. Ausbeute isoliert werden. Analog verhielten sich die Schwefligsäureester mit kleinerem Alkylrest. Auf Grund ihrer Löslichkeit in HF wurden diese Alkylfluoride in noch geringerer Menge gewonnen.

Interessant war das Verhalten der Sulfite mit höherer C-Zahl. Hier sei nur die Umsetzung von Di-n-hexylsulfite mit einem 30fach molaren Überschuß an HF bei 0° mitgeteilt. Obwohl sehr vorsichtig aufgearbeitet wurde, konnte neben 98% der theoretisch möglichen Mengen an n-Hexylalkohol keine organische Fluorverbindung gefunden werden, sondern nur fluorfreie olefinische polymere Kohlenwasserstoffe. Auch hier wurde die Neigung der höheren Alkylfluoride, bei Gegenwart von HF Olefine zu bilden und anschließend zu polymerisieren, beobachtet⁴³⁾⁴⁴⁾.

Die Überführung von Alkoholen mit niedriger C-Zahl in Alkylfluoride ist also möglich, wenn auch jeweils die Hälfte des eingesetzten Alkohols zurückerhalten wurde. Die Darstellung der benötigten Alkylsulfite bereitet keinerlei Schwierigkeiten⁴⁵⁾.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsstoffe

Der wasserfreie 100proz. Fluorwasserstoff wurde nach FREDENHAGEN und CADENBACH⁴⁶⁾ durch thermische Zersetzung von Kaliumhydrogenfluorid gewonnen.

⁴³⁾ K. WIECHERT, Wissenschaftliche Zeitschrift der E.-M.-Arndt-Universität **3**, 173 (1953).

⁴⁴⁾ K. WIECHERT, Wissenschaftliche Zeitschrift der E.-M.-Arndt-Universität **6**, 239 (1956).

⁴⁵⁾ R. LEVAILLANT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 940 (1935).

⁴⁶⁾ K. FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. anorg. allg. Chem. **178**, 289 (1929).

Thionylfluorid wurde nach SÖLL und KWASNIK³²⁾ aus einer Mischung von 90% Thionylchlorid und 10% Antimonpentachlorid, durch die HF geleitet wurde, bei 20–25° in eisernen Reaktionsgefäßen dargestellt. Antimonpentachlorid beschleunigt die sonst träge ablaufende Umsetzung von Thionylchlorid mit HF. Der entstandene Chlorwasserstoff konnte mit Eiswasser ausgewaschen werden, da Thionylfluorid auch bei Raumtemperatur nicht merklich hydrolysiert. Das entweichende Gas war völlig frei von Chlor- und Fluorwasserstoff.

Zur Gewinnung von Fluorsulfonsäure wurden in einen Eisentiegel 20 g bei 150° getrocknetes, gepulvertes Kaliumhydrogenfluorid in 40 ml 60proz. Oleum eingetragen. Die von MEYER und SCHRAMM²⁹⁾ empfohlene Platinapparatur ist entbehrlich. Nach guter Durchmischung wurde die zähflüssige Masse zwecks Verteilung von unumgesetztem HF und SO₃ langsam auf 100° erhitzt und aus einer Apparatur aus Jenaer Glas mit nicht gefetteten Schiffen zweimal destilliert. Reine Fluorsulfonsäure wurde zwischen 162 und 164° aufgefangen.

Die verwendeten Alkohole waren Handelsprodukte.

I. Umsetzung von Alkoholen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff

1. 22 g (0,3 Mol) n-Butanol + 60 g (3 Mol) HF, ERLÉNMEYER-Kolben aus mit Silber eingeschliffenem Stopfen, 21 Tage bei 15°.

Aufarbeitung: Eingießen in Eiswasser, Abtrennen der organischen Schicht, Neutralisieren mit Calciumcarbonat, Ausäthern, Trocknen und Fraktionieren.

Es konnten geringe Mengen organisch gebundenen Fluors nachgewiesen und ein schwacher Geruch von Alkylfluorid wahrgenommen werden. n-Butanol wurde nahezu quantitativ wiedergewonnen.

2. 37 g (0,5 Mol) n-Butanol + 100 g (5 Mol) HF + 21 g (0,5 Mol) Natriumfluorid, mit Messing ausgekleideter Stahlautoklav, 3 Stunden bei 100°.

Aufarbeitung wie bei 1.

Produkte: 30–40% n-Butanol; Rest zwischen 120 und 190° ohne Haltepunkt siedende, fluorfreie polymere Olefine.

Bei einem Versuch ohne Zusatz von Natriumfluorid wurden 69% n-Butanol zurück-erhalten.

3. 29 g (1/4 Mol) n-Heptanol + 80 g (4 Mol) HF, Messingautoklav, 2 Stunden bei 100°.

Aufarbeitung: HF mit getrockneter Luft abblasen, Rückstand mit Äther aufnehmen, die Lösung durch Schütteln mit Kaliumfluorid vom restlichen HF befreien, filtrieren und fraktionieren.

Produkte: 23,5 g = 81% Heptanol, Kp.₆ 61–62,5°, n_D²⁰ 1,4239. Hochviskoser, dunkelgefärbter Rückstand, enthielt Spuren organisch gebundenen Fluors.

4. 36 g (1/4 Mol) n-Nonanol + 100 g (5 Mol) HF, Silberkolben, 14 Tage bei 15°.

Der Ansatz war rötlich gefärbt. Nonanol zeigte nur mittlere Löslichkeit in flüssigem HF. Aufarbeitung wie bei 3.

Produkte: 24 g = 66% Nonanol, Kp.₈ 95°, n_D²⁰ 1,4318; 10 g = 28% undestillierbarer Rückstand, fast frei von organisch gebundenem Fluor, ungesättigt.

5. 31,6 g (1/5 Mol) Dekanol + 60 g (3 Mol) HF, Messingautoklav, 3 Stunden bei 100°. Aufarbeitung wie bei 3.

Produkte: 21,2 g = 67% Dekanol, Kp.₇ 107–109°, n_D²⁰ 1,4382; Hochviskoser, ungesättigter bräunlicher Rückstand, enthielt Spuren organisch gebundenen Fluors.

6. 50 g (0,5 Mol) Cyclohexanol + 150 g (7,5 Mol) HF, Messingautoklav, 3 Stunden bei 70°.

Aufarbeitung wie bei 3.

Produkte: 28 g = 61% Dicyclohexyläther, Kp_3 75–81°; n_D^{20} 1,4738; Hochsiedender fluorfreier Rückstand.

7. 30 g (0,14 Mol) Benzoin + 50 g (2,5 Mol) HF, Messingautoklav, 3 Stunden bei 100°.

Der nach Abblasen des HF hinterbleibende feste Rückstand wurde in der Kälte mit Äther extrahiert. 35–40% Benzoin blieben ungelöst. Aus der ätherischen Lösung wurde ein hellgelbes, festes Produkt gewonnen, das sich als Gemisch annähernd gleicher Mengen von Benzil und Desoxybenzoin erwies. Die Schmelzpunkte der beiden Semicarbazone konnten auf dem Mikroheiztisch nach BOËTIUS nebeneinander scharf beobachtet werden.

Desoxybenzoin-semicarbazon Fp. 147°, Benzil-semicarbazon Fp. 241°.

Bei 20° reagierte Benzoin nicht mit HF und konnte quantitativ wiedergewonnen werden.

8. Benzylalkohol gab mit HF bei 0° sofort in stark exothermer Reaktion ein weißlichgraues, mitunter schwach rötlich gefärbtes Polymeres. Mengenverhältnisse und Art der Zugabe spielten keine Rolle. Ähnliches Verhalten wurde gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure beobachtet, jedoch waren die Produkte dunkel gefärbt. Schwermetallfluoride beeinflussten den Ablauf der HF-Versuche nicht. Mit 40proz. Flußsäure bzw. Schwefelsäure erfolgte keine Reaktion. Wie Benzylalkohol verhielt sich Benzylchlorid, reagierte jedoch bei 15° 2 Stunden lang unter Entweichen des in HF unlöslichen Chlorwasserstoffes.

Die aus Benzylalkohol und Benzylchlorid erhaltenen Polykondensate waren in HF unlöslich, völlig halogenfrei und konnten aus Chloroformlösung durch Äthanol umgefällt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden glasklare, schwach gelblich gefärbte, spröde thermoplastische Massen erhalten. Erweichungspunkt 65–70°.

Analyse eines HF-Polykondensates aus Benzylalkohol berechnet auf $(C_6H_4-CH_2)_x$

ber.:	C 93,33%	H 6,66%
gef.:	C 95,28%	H 6,66%.

Löslichkeit: gut in Benzol, Chloroform, Tetrachlormethan, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und Toluol; mittel in Eisessig, Acetanhydrid, Essigester; gering in Äther; unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, Petroläther, Aceton.

Molgewicht nach Rast 1010.

9. β -Phenyläthylalkohol reagierte beim Eintragen in HF bei 0° stark exotherm. Das entstandene polymere Produkt blieb jedoch in HF emulgiert. Unabhängig davon, ob man in die Emulsion Eis eintrug, sie in Eiswasser eingoß oder den HF ablies, erhielt man das gleiche, fluorfreie klebrige Polykondensat. Unveränderter β -Phenyläthylalkohol konnte unter keinen Umständen wiedergewonnen werden¹⁶⁾.

10. 30 g (0,25 Mol) β -Phenyläthylalkohol + 120 g (6 Mol) HF, Messingautoklav, 3 Stunden bei 100°.

Nach Abblasen des HF hinterblieben 28 g eines graugefärbten harten Rückstandes. Durch wiederholtes Waschen mit Äthanol und Wasser sowie Umfällen aus Chloroform mit Äthanol wurde eine farblose, glasklare spröde Masse erhalten, die oberhalb von 50° erweichte. Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie beim Polybenzylalkohol. Das Molgewicht betrug nach Rast 386.

Zur Konstitutionsermittlung wurde eine Oxydation mit Kaliumpermanganat durchgeführt. Als einziges Abbauprodukt wurde Terephthalsäure gefunden. Also lag ein Poly-p-xylylen vor.

Die aus Benzylalkohol, Benzylchlorid und β -Phenyläthylalkohol durch HF-Einwirkung erhaltenen Polykondensate sind gegen HF beständig, verlieren jedoch bei längerer Einwirkung an Durchsichtigkeit und werden grau, ohne daß sich ihre mechanischen und

thermischen Eigenschaften merklich ändern. Mit derartigen Polymeren in einer Schichtdicke von 0,5 mm ausgegossene Glasgefäße werden durch wasserfreien und wasserhaltigen Fluorwasserstoff nicht angegriffen.

II. Umsetzung von Alkoholen mit Fluorwasserstoff bei Gegenwart dehydratisierender Mittel

1. 37 g (0,5 Mol) n-Butanol + 80 g (4 Mol) HF + 98 g (1 Mol) Schwefelsäure, Messingautoklav, 3 Stunden bei 110°. Bei 0° in Äther eingießen, mit Kaliumfluorid neutralisieren. Es wurde kein n-Butylfluorid erhalten.

Produkte: 20 g = 38% Di-n-butylsulfat, Kp.₇ 123–128°, n_D²⁰ 1,4241.

Rückstand olefinisch, fluor- und schwefelfrei.

Ein gleicher Ansatz reagierte bei 20° gar nicht.

2. 37 g (0,5 Mol) n-Butanol + 50 g (0,5 Mol) Fluorsulfonsäure, bei 0° in einen Silberkolben langsam eintropfen. Nach einigen Minuten begann eine kräftige HF-Entwicklung, nach deren Beendigung auf 70° erhitzt wurde. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und neutralisiert. Butylfluorid und Fluorsulfonsäure-n-butylester konnten nicht nachgewiesen werden.

Produkte: 15,2 g = 29% Di-n-butylsulfat; 17 g = 46% verharzter Rückstand.

3. 60 g (3 Mol) HF + 25 g (0,33 Mol) n-Butanol + 35 g (0,33 Mol) Fluorsulfonsäure, Silberkolben, 3 Stunden bei 0°. HF abblasen, Ansatz in Äther lösen und destillieren. Auch hierbei wurde kein n-Butylfluorid bzw. Fluorsulfonsäure-n-butylester gefunden.

Produkte: 12 g = 33% Di-n-butylsulfat. Beträchtliche Mengen an verharztem Rückstand.

III. Versuche zur Gewinnung von Alkylfluoriden mittels Thionylfluorid

a) Ohne Akzeptor

Die Umsetzung der Alkohole erfolgte — außer beim Benzoin — ohne Lösungsmittel bei 100° während rund 3 Stunden. In dieser Zeit passierten 3–4 Mol Thionylfluorid das Reaktionsgefäß. Dies war ein ERLÉNMEYER-Kolben aus V2A-Stahl mit eingeschlifftem Rückflußkühler, der auf 50° gehalten wurde. Angeschlossen war ein mit stückigem Kaliumfluorid gefülltes Rohr zur Adsorption des HF. Das Gas durchstrich dann einen absteigenden Kühler (temperiert auf –10°) nebst Vorlage (–20°) zum Auffangen der Alkylfluoride. Bei allen Versuchen schied sich darin nichts ab. Aufgearbeitet wurde der Inhalt des Reaktionskolbens durch Lösen in Äther, Neutralisieren mit Calciumcarbonat und Destillieren. Die Rohprodukte waren stets frei von organisch gebundenem Fluor.

1. 111 g (1,5 Mol) n-Butanol + 322 g (3,75 Mol) Thionylfluorid.

Produkte: 123 g = 85% Di-n-butylsulfid, Kp.₁₂ 119°, n_D²⁰ 1,4345⁴⁷⁾; Rest: n-Butanol.

2. 122 g (1 Mol) β-Phenyläthylalkohol + 275 g (3,2 Mol) Thionylfluorid.

Produkte: 87 g = 60% Di-β-Phenyläthylsulfid, Kp.₁₂ 219°⁴⁸⁾, n_D²⁰ 1,5509.

Spaltet im Vakuum etwas SO₂ ab.

Der Rest verharzte. β-Phenyläthylalkohol konnte nicht zurückgewonnen werden. Di-β-Phenyläthylsulfid spaltete oberhalb von 220°/760 mm SO₂ ab und bildete Di-β-phenyläthyläther, Kp. 316 bis 321°, n_D²⁰ 1,5463.

⁴⁷⁾ In Übereinstimmung mit ⁴⁹⁾.

⁴⁸⁾ In Übereinstimmung mit ³³⁾.

⁴⁹⁾ W. VOSS u. E. BLANCKE, ANN. Chim. Physique **485**, 258 (1931).

3. 150 g (1,5 Mol) Cyclohexanol + 345 g (4 Mol) Thionylfluorid.

Produkte: 60 g = 40% Cyclohexanol; 39 g = 32% Cyclohexen.

Der Rest verharzte.

Das Produkt war vor der Destillation olefinfrei und enthielt viel organisch gebundenen Schwefel. Beim Destillieren fand stets eine intensive SO_2 -Entwicklung statt und es ging ein Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexen über. Die Trennung erfolgte nach Überführen in das 1,2-Dibromcyclohexan.

4. 10,6 g (0,05 Mol) Benzoin gelöst in 150 ml Benzol + 215 g (2,5 Mol) Thionylfluorid, 75°.

Nach Neutralisation mit Calciumcarbonat wurde vom Filtrat das Benzol abdestilliert. Der Rückstand (10,4 g) enthielt weder Fluor noch gebundenen oder elementaren Schwefel. Extraktion mit Äther.

Produkte: 8,8 g = 84% Benzil; 1,2 g = 11,5 % Benzoin.

b) Mit Pyridin als Akzeptor

Da hierbei die korrodierende Wirkung des HF entfiel, konnte eine Apparatur aus Jenaer Glas verwendet werden. Die Absorption des Thionylfluorides erfolgte am schnellsten beim Butanol, am langsamsten beim Cyclohexanol. Die Versuchsansätze färbten sich dunkel unter Ausbildung zweier Schichten. Die untere war wasserlöslich, erstarrte bei 0° und bestand ausschließlich aus Pyridiniumfluorid. Die obere Schicht wurde in Äther gelöst und nach Waschen mit Säure, Lauge und Wasser destillativ aufgearbeitet. Die Rohprodukte waren stets frei von organisch gebundenem Fluor.

1. 74 g (1 Mol) n-Butanol + 79 g (1 Mol) Pyridin + 275 g (3,2 Mol) Thionylfluorid, 3 Stunden bei 100°.

Produkte: 82 g = 85% Di-n-butylsulfid.

2. 61 g (0,5 Mol) β -Phenyläthylalkohol gelöst in 100 ml getrocknetem Äther + 40 g (0,5 Mol) Pyridin + 260 g (3 Mol) Thionylfluorid, 4 Stunden bei 35–55° ansteigend.

Produkte: 47 g = 64% Di- β -phenyläthylsulfid.

3. 50 g (0,5 Mol) Cyclohexanol gelöst in 100 ml getrocknetem Äther + 60 g (0,75 Mol) Pyridin + 325 g (3,75 Mol) Thionylfluorid, 3 Stunden bei 40–80° ansteigend.

Produkte: 22 g = 44% Cyclohexanol; 12 g = 29% Cyclohexen.

Bei der Aufarbeitung wurden die gleichen Beobachtungen gemacht wie bei Ansätzen ohne Pyridin.

4. 25 g (0,12 Mol) Benzoin (ohne Lösungsmittel) + 240 g (3 Mol) Pyridin + 170 g (2 Mol) Thionylfluorid, 2 Stunden bei 75°.

Die Reaktionsprodukte waren in dem Pyridiniumfluorid löslich. Der gesamte Ansatz wurde ausgeäthert. Das nicht umgesetzte Benzoin verblieb im Pyridiniumfluorid.

Produkte: 19 g = 77% Benzil, Fp. 94°, MFp. 93°.

Desoxybenzoin trat bei Versuchen mit und ohne Pyridin nicht auf.

IV. Umsetzung von Dialkylschwefligsäureestern mit Fluorwasserstoff

1. 41 g (0,21 Mol) Di-n-butylsulfid (Darstellung nach LEVAILLANT⁴⁵) wurden in 60 g (3 Mol) HF bei 0° in einen Silberkolben langsam eingetropft. Es trat sofort lebhaftes SO_2 -Entwicklung ein. Nach deren Beendigung wurde der Ansatz bei –20° mit stückigem Kaliumfluorid versetzt, um den überschüssigen HF zu binden. Dann wurde mit Benzol aufgenommen, das Unlösliche extrahiert und destilliert.

Produkte: 9 g = 45% n-Butylfluorid, Kp_{-760} 31–33°, n_D^{20} 1,3397;

15 g = 96% n-Butanol.

Der Verlust an Butylfluorid ist auf dessen niedrigen Siedepunkt zurückzuführen.

2. 25 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Di-n-hexylsulfid (Kp._s 142°, n_D^{20} 1,4410 in 70proz. Ausbeute gewonnen nach ⁴⁵⁾) + 60 g (3 Mol) HF, vorstehende Versuchsbedingungen.

Nach 30 Minuten wurde der überschüssige HF abgeblasen, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Kaliumfluorid neutralisiert und destilliert. Hexylfluorid konnte nicht nachgewiesen werden. Auch trat bei der Destillation keine HF-Abspaltung ein. Sämtliche Fraktionen waren frei von organisch gebundenem Fluor.

Produkte: 10,1 g = 98% Hexanol, Kp._s 56°, n_D^{20} 1,4181; 5 g = 20% ohne Haltepunkt bis zu 125°/8 mm übergehende polymere Olefine, n_D^{20} 1,4906. Nicht ohne Zersetzung destillierbarer ungesättigter Rückstand.

Greifswald, Institut für Organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. August 1959.