

Received: November 15, 1981

FLUORIERUNGSEIGENSCHAFTEN VON WF<sub>6</sub>

A. HAAS und Th. MACIEJ

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102841, D-4630 Bochum (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

WF<sub>6</sub> reagiert mit aliphatischen Carbonyl- bzw. Carboxylverbindungen zu den entsprechenden Difluoriden bzw. Säurefluoriden. Zur Fluorierung der Carbonylderivate ist die Anwesenheit einer Lewis-Säure wie BF<sub>3</sub> erforderlich.

Trifluormethylverbindungen sind auf diese Weise nicht erhältlich.

Alkohole lassen sich mit WF<sub>6</sub> nicht gezielt fluorieren.

SUMMARY

WF<sub>6</sub> reacts with aliphatic carbonyl- or carboxyl derivatives to form the corresponding difluorides or carbonic acid fluorides. Fluorination of carbonyl compounds makes the presence of a Lewis acid like BF<sub>3</sub> necessary.

Trifluoromethyl compounds are not available in this way.

Selective fluorination of alcohols with WF<sub>6</sub> is not possible.

## DISKUSSION

Die selektive Fluorierung organischer Moleküle gehört zu den noch immer nicht zufriedenstellend gelösten Problemen der Fluorchemie. Zwar lassen sich sauerstoffhaltige, organische Verbindungen durch Umsetzung mit  $\text{SF}_4$  [1] bzw. mit

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_n\text{SF}_{4-n}$  ( $n = 1,2$ ) [2] in entsprechende Fluor-derivate umwandeln, doch gelingt das nicht immer mit empfindlichen, polyfunktionellen Stoffen. Ähnliche Fluorierungseigenschaften weist auch  $\text{MoF}_6$  auf, das Ketone bzw. Aldehyde schon bis  $20^\circ\text{C}$  in entsprechende geminale Difluoride, vor allem in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B.  $\text{BF}_3$ , überführt [3]. Unter extremen Bedingungen wird die  $-\text{COOH}-$  Funktion aliphatischer Carbonsäuren nicht aber aromatischer Analoga zu  $\text{CF}_3$ -Gruppen umgewandelt [4].

$\text{WF}_6$  bzw.  $\text{UF}_6$  fluorieren  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zu  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  [5]. Die von F. Mathey und J. Bensoam [3] angegebenen Bildungsenergien für die Prozesse  $\text{SF}_4 \longrightarrow \text{SOF}_2$  mit  $\Delta H = 50.5$  kcal/mol,  $\text{MoF}_6 \longrightarrow \text{MoOF}_4$  mit  $\Delta H = 64$  kcal/mol und  $\text{WF}_6 \longrightarrow \text{WOF}_4$  mit  $\Delta H = 73$  kcal/mol zeigen, daß  $\text{WF}_6$  sicher ein schwächeres Fluorierungsmittel als  $\text{SF}_4$  bzw.  $\text{MoF}_6$  sein muß. Dennoch gelang es, mit  $\text{WF}_6$  in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Fluorierungen durchzuführen.

Aliphatische Carbonylverbindungen (Ketone, Aldehyde) und auch Carboxylderivate (Anhydride, Säurechloride) lassen sich im allgemeinen problemlos mit  $\text{WF}_6$  in die entsprechenden geminalen Difluoride bzw. Säurefluoride überführen.

Zur Fluorierung der Carbonylverbindungen ist die Anwesenheit einer Lewis-Säure wie z.B.  $\text{BF}_3$  erforderlich.

TABELLE 4

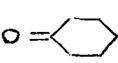
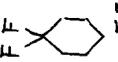
Edukt	Produkt	Temp.	Zeit	Molverhältnis WF <sub>6</sub> /Edukt	Ausbeute
		50°C	5h	1.0	19 %
		50°C	4h	1.0	17 %
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2]_2\text{CO}$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2]_2\text{CF}_2$	60°C	6h	1.0	22 %
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{H}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$	65°C	6h	1.0	21 %
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{H}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CF}_2\text{H}$	65°C	5h	1.0	20 %
a) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{F}$	a) 150°C	6h	0.5	a) 25 %
b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{Cl}$		b) 120°C			b) 23 %
a) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$	a) 170°C	6h	0.5	a) 23 %
b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$		b) 150°C			b) 18 %

TABELLE 2

Produkt <sup>†</sup>	<sup>1</sup> H-NMR/Lit. [ppm]	<sup>19</sup> F-NMR/Lit. [ppm]	IR-Spektren [cm <sup>-1</sup> ]
	2.1 2.4	-	96.95 97.0 [6] 2950 (vs), 2870 (m), 1450 (s), 1435 (m), 1370 (s), 1257 (m), 1290 (m), 1259 (m), 1200 (m), 1160 (s), 1110 (vs), 1028 (s), 970 (s), 960 (vs), 910 (m), 850 (m)
	1.85	-	93.3 93.4 [7] 2952 (vs), 2860 (s), 1465 (m), 1450 (m), 1410 (s), 1226 (m), 1150 (vs), 1135 (s), 1020 (m), 960 (s), 830 (m), 705 (m)
$[\text{CH}_2(\text{OH}_2)_2]_2\text{CF}_2$	0.9 1.4 2.7	-	98.7 98.6 [2] 2974 (vs), 2955 (s), 2870 (s), 1480 (m), 1452 (m), 1411 (m), 1360 (m), 1300 (m), 1280 (vs), 1123 (vs), 1070 (s), 1055 (s), 1035 (s), 1010 (m), 970 (m), 752 (s)
$\text{CH}_2(\text{OH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{F}$	1.0	-	-43.5 - 2961 (vs), 2872 (s), 1835 (vs), 1740 (m), 1465 (s), 1415 (s), 1380 (s), 1350 (s), 1296 (m), 1248 (m), 1210 (m), 1160 (s), 1120 (vs), 1085 (vs), 943 (m), 855 (s)
$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$	2.8	2.85 [8]	-49.3 -49.4 [9] Bänder stimmen mit Lit. [9] überein

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$	1.0	-	117.2	-	2960 (vs), 2930 (s), 2860 (s), 1470 (m), 1440 (m), 1380 (m), 1268 (vs), 1112 (s), 1075 (s), 1062 (s), 1045 (s), 1024 (s), 962 (m), 740 (s), 705 (m)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CF}_2\text{H}$	1.1	-	116.8	-	2960 (vs), 2925 (s), 2865 (s), 1420 (s), 1265 (vs), 1190 (m), 1130 (m), 1110 (s), 1040 (m), 894 (m), 738 (s), 705 (m)

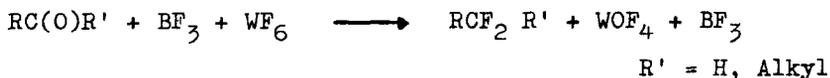
---

<sup>†</sup>Literaturzitate (falls vorhanden) erscheinen in eckigen Klammern

<sup>•</sup>Genaue Resonanzzuordnung nicht möglich

<sup>\*</sup>Es werden lediglich die Intensitäten (vs), (s) und (m) aufgeführt

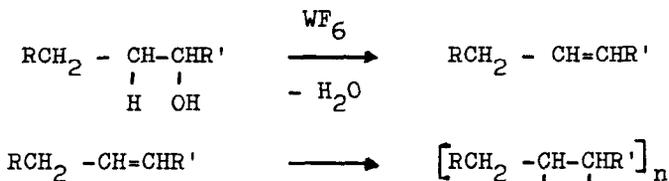
Sie polarisiert die Carbonylfunktion und erleichtert den nucleophilen Angriff des  $WF_6$  gemäß



Die Umwandlung von Carboxylderivaten zu  $RC(O)F$  erfolgt nur bei höheren Temperaturen. Trifluormethylverbindungen können auf diese Weise nicht dargestellt werden.

Tabelle 1 zeigt eine Auswahl der mit  $WF_6$  fluorierten Substrate und die dazugehörigen Reaktionsparameter. Alkohole lassen sich mit  $WF_6$  nicht selektiv fluorieren. Hierbei beobachtet man eine partielle Hydrolyse des eingesetzten  $WF_6$ , ausgelöst durch eine Dehydratisierung des Alkohols mit anschließender Polymerisation des entstandenen Olefins. Hydrolyseprodukte des  $WF_6$  wurden nicht näher charakterisiert.

Nachfolgende Reaktionsschritte verdeutlichen den Vorgang:



$\alpha$ -Aminocarbonylverbindungen können ebenfalls nicht mit  $WF_6$  in die entsprechenden geminalen Difluoroverbindungen überführt werden.

## PRAKTISCHER TEIL

$WF_6$ ,  $CH_2Cl_2$  und die organischen Substrate werden in einem mit flüssigen  $N_2$  gekühlten und evakuierten Edelstahlautoklaven (Volumen ca. 300 ml) kondensiert. Anschließend werden katalytische Mengen an  $BF_3$  bzw.  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (lediglich bei Carbo-nylverbindungen relevant) hinzukondensiert. Danach wird die Reaktionsmischung gemäß der Angaben in Tabelle 1 erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch zum Abfangen von nicht umgesetztem  $WF_6$  mit NaF/Al-Grieß versetzt und fraktioniert destilliert. Acetylfluorid wird an einer Stock'schen Vakuum-apparatur umkondensiert.

Die Produkte wurden spektroskopisch charakterisiert. Gemessene Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die mittels G.C. kontrollierte Reinheit war  $>95\%$ .

## LITERATUR

- 1 W.R. Hasek, W.C. Smith, V.A. Engelhardt, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 534
- 2 W.J. Middleton, J. Org. Chem., 40, No. 5, (1975), 575
- 3 F. Mathey, J. Bensoam, Tetrahedron, 27, (1971), 3965
- 4 M. van der Puy, J. Fluorine Chem., 13, (1979) 4, 375
- 5 N.S. Nikolaev et al., Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. (1972), 757
- 6 J. Cantacuzene, R. Jantzen, Tetrahedron Lett. (1970), 37, 3281
- 7 D.R. Strobach, G.A. Boswell, J. Org. Chem., 36, No. 6, (1971), 818
- 8 K. Schaumburg, J. Magnet. Res. 7 (2), (1972), 177
- 9 J.A. Ramsey, J.A. Ladd, J. Chem. Soc., B 1968 (2), 118