

Received: August 28, 1982; accepted: January 14, 1983

DARSTELLUNG VON PRIMÄREN ALKYLFLUORIDEN UNTER EINSATZ DER PHASEN TRANSFER KATALYSE

SALMAN DERMIEK und YOEL SASSON

Casali Institute of Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem (Israel)

SUMMARY

The influence of the following factors on the solid-liquid PTC fluorination reaction of primary alkyl halides was studied: the catalyst quantity applied, the water content of solid alkali fluoride salt, and the type of catalyst. Kinetic curves at different temperatures were found for the reaction. The maximum yield is a function of the interaction of two parallel running reactions, namely the direct fluorination reaction and the catalyst decomposition.

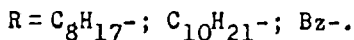
ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss folgender Faktoren auf die fest-flüssig PTK-Fluorinationsreaktionen der primären Alkylfluoriden wurde untersucht: die angewandte Katalysatormenge, der Wassergehalt des festen Alkalifluoridsalzes und der Katalysatortyp. Die kinetische Gesetzmässigkeit der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen wurde herausgestellt. Die maximale Ausbeute hängt ab von der Wechselwirkung zwei parallel verlaufender Reaktionen, nämlich der direkten Fluorinationsreaktion und des Abbaus des Katalysators.

EINLEITUNG

Seit etwa einem Jahrzehnt sind mehrere Anwendungsmöglichkeiten der Phasen-Transfer-Katalyse (PTK) zur Herstellung von organischen Fluorverbindungen bekannt, in denen sowohl Oniumsalze [1,2] als auch Kronenäther [3,4,5] als Katalysatoren verwendet wurden. Die bisher bekannten Untersuchungen über die Fluorinationsreaktionen mittels PTK wurden kürzlich in einem Übersichtsartikel [6] zusammengefasst.

Wir berichten jetzt über eine fest-flüssig PTK-Variante der Fluorinationsreaktionen bei der eine äquimolare Menge an Alkalimetallfluorid bezogen auf das eingesetzte Alkylchlorid verwendet wird. Die Fluorinationsreaktion verläuft nach (I):



Gleichzeitig tritt auch eine Nebenreaktion des Alkylhalides unter Bildung olefinischer Produkte in Erscheinung. Der Anteil der olefinischen Verbindungen im Gesamtprodukt erreicht 0,5-6 Mol-%.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Versuche Kaliumfluorid durch Natriumfluorid zu ersetzen waren ohne Erfolg (s. Tab. 1). Auch die Ergebnisse der Extraktion der Fluoroionen mittels Aliquat 336 zeigten, dass aus dem festen Natriumfluoridsalz bei Anwendung unserer Reaktionsbedingungen (120°C Badtemperatur, 20 Std. Reaktionszeit) keine Übertragung der Fluoroionen in die Katalysatorschicht stattfand.

TABELLE 1

Repräsentative Beispiele der untersuchten Fluorinationsreaktionen

Substrat	Feste Phase	Katalysator		Reaktionsbedingungen		Ausbeute an RF Mol%
		Typ	Menge Mol%	Zeit Std.	Temp. °C	
BzCl	KF	I	5,0	24	120	87
BzBr	KF	I	5,0	24	120	72
BzCl	NaF	I	10,0	24	120	0
C ₈ H ₁₇ Cl	KF	II	12,0	40	120	68
C ₁₀ H ₂₁ Cl	KF	II	12,0	40	120	62
C ₈ H ₁₇ Cl	NaF	II	12,0	40	120	0
C ₈ H ₁₇ Cl	KF	III	15,0	60	130	83

Alle Versuche wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt:

- Das Verhältnis Salz/Substrat = 1 Mol/1 Mol;
- Die Katalysatormenge ist auf die molare Substratmenge bezogen;
Katalysatoren: I-(C₄H₉)₄NBr, II-(C₄H₉)₄PBr, III-Aliquat 336;
- Wassergehalt: Salz/H₂O ≤ 25 Mol/1 Mol;
- Die organische Phase wurde intensiv (ca. 450 rpm) geführt;
- Die Analyse der organischen Phase erfolgte gaschromatographisch.

Bei der entsprechenden Extraktion der Fluoroionen mittels Aliquat 336 in äquimolarem Verhältnis zu Kaliumfluorid wurden etwa 5,9 Mol-% der Chloroionen in Aliquat 336 gegen Fluoroionen ausgetauscht [7]. Andererseits war schon zuvor die Reaktionsabstufung



bei der Substitution des Halogenatoms gegen Fluoroatom mittels Alkalimetallfluorid (nicht bei PTK-Reaktionen) untersucht worden [8,9]. Clark und Miller [10] erklären, dass die Ionenpaarbildung vom Metallion-Fluoroionabstand im Salz-molekül beeinflusst wird. Da im Verlauf einer PTK-Reaktion eine Übertragung des Ionenpaares in die organische Phase erfolgt, ist es verständlich dass der Ionenabstand im Salz-molekül die Reaktion wesentlich beeinflusst

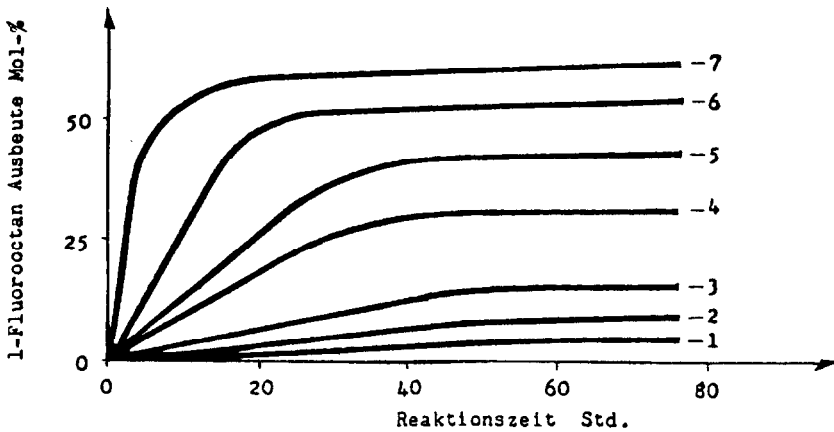


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Produktbildung.

Reaktionsbedingungen: Wassergehalt: 25 Mol KF/1 Mol H_2O ;
 KF/ $C_8H_{17}Cl$ =1 Mol/1 Mol; $C_8H_{17}Cl$ /Aliquat 336=1 Mol/0,05 Mol;
 Reaktionstemperaturen: 1=80°C; 2=90°C; 3=100°C; 4=110°C;
 5=120°C; 6=130°C; 7=140°C.

(vgl. dazu die ausführliche Diskussion in der Literatur [11]).

Die Abb. 1 zeigt den Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die maximale Ausbeute innerhalb 30 bis 70 Stunden erreicht wird. Im Gegensatz hierzu steigt die Ausbeute an l-Fluorooctan während der ersten 5 bis 20 Stunden linear mit der Reaktionszeit. Der Vergleich der Ausbeuten an l-Fluorooctan nach 4 Stunden Reaktionszeit unter gleichen Bedingungen mit Ausnahme eines zur Prüfung stehenden Faktors gibt demnach Hinweise auf den Einfluss des Faktors auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die starke Tendenz der Fluoroionen zur Wasserstoffbrückenbildung hindert das Anion aus der wässrigen in die organische Phase zu gelangen. Die hohe Stabilität der Fluoroion-Wasser Komplexverbindungen kommt z.B. in der Komplexbindungsenergie zum Ausdruck [12]. Dementsprechend sollte man die Reaktion mit möglichst wenig wasserhaltigem Salz durchführen, um so eine höhere Konzentration

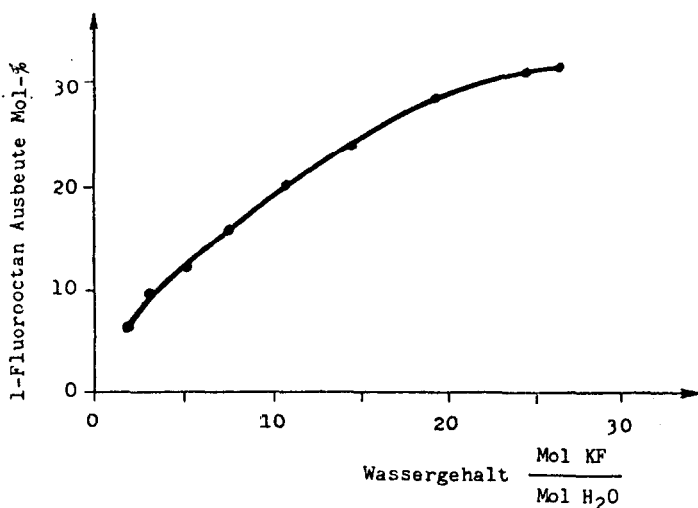


Abb. 2. Die Ausbeute an 1-Fluorooctan nach 4 Stunden Reaktionszeit in Abhängigkeit von dem Wassergehalt.

Reaktionsbedingungen: Reaktionstemperatur 120°C;

$\text{KF}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} = 1 \text{ Mol}/1 \text{ Mol}; \text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBr} = 1 \text{ Mol}/0,12 \text{ Mol}$

der Fluoroionen in der nicht wässrigen Phase zu erreichen. Wie die Abb. 2 zeigt, sinkt die Ausbeute an 1-Fluorooctan mit zunehmendem Wassergehalt der Reaktionsmasse. Obwohl der Wassergehalt auf die molare Menge des eingesetzten Alkalimetallfluorides bezogen ist, steht bereits fest, dass die Wassermoleküle im allgemeinen sowohl an die Salzmoleküle als auch an die Katalysatormoleküle gebunden sind [13,14]. Bemerkenswert ist jedoch, dass bei unseren Untersuchungen über den Einfluss des Wassergehaltes trotz des breiten untersuchten Wassergehaltbereiches keine genauen Angaben über einen optimalen Wassergehalt gemacht werden konnten (vgl. dazu [14]).

Zur Erklärung der relativ hohen Katalysatormengen, die für die PTK-Fluorinationsreaktionen verwendet werden, muss man davon ausgehen, dass hier eine Nebenreaktion auftritt, die den Abbau

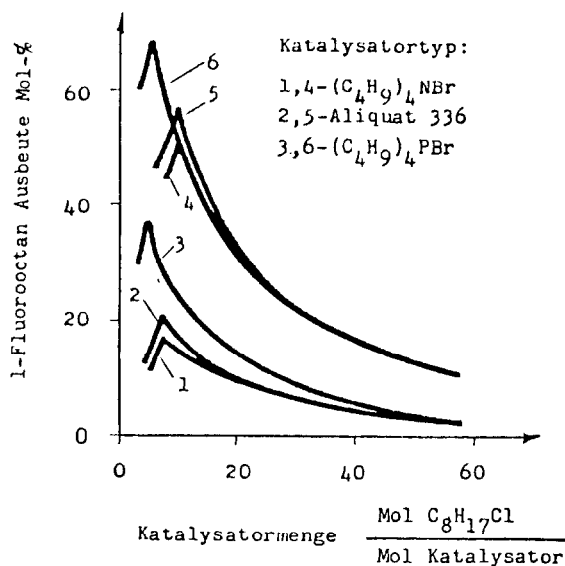


Abb. 3. Die Ausbeute an 1-Fluorooctan in Abhängigkeit von der Katalysatormenge.

Reaktionsbedingungen: $T=120^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 1,2,3=4,0 Std., 4,5=40 Std., 6=60 Std.. Wassergehalt: 25 Mol KF/1 Mol H₂O; KF/C₈H₁₇Cl=1 Mol/1 Mol.

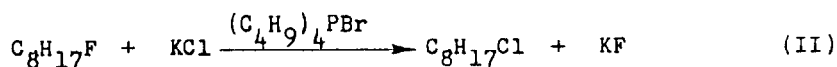
des Katalysators verursacht. Auch den Befund, dass die maximale Ausbeute von der Katalysatormenge stark abhängt (s. Abb. 3), führen wir auf diese Nebenreaktion zurück. Die Wärme und lange Reaktionszeit nebst starker Basizität des Fluoroions [15] rufen einen schnellen Abbau des Katalysators hervor [16].

Diese Katalysatorabbaureaktion ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass die kinetische Temperaturgesetzmässigkeit eine starke Abweichung von der Arrhenius-Gleichung zeigt (s. Abb. 1).

Abb. 3 zeigt, dass über eine gewisse Katalysatormenge hinaus die Ausbeute schnell zunimmt, dann aber, nach erreichtem Höhepunkt, wieder abnimmt. Dass die Katalysatormenge ein Optimum hat, ist allem Anschein nach dadurch zu erklären, dass die Löslichkeitsgrenze für den gegebenen Katalysator erreicht ist, und die zu-

sätzlichen Katalysatormengen eine neue Phase bilden, durch die die Fluoroionen diffundieren müssen, um in die organische Phase zu gelangen. In der flüssig-flüssig Variante der PTK-Reaktion löste sich vermutlich der Katalysatorüberschuss in der wässrigen Phase [13,14].

Zum Schluss sei vermerkt, dass die Rückreaktion nach



in unseren Versuchen nicht stattfand, sogar wenn Kaliumchlorid durch eine wässrige Lösung von Kalziumchlorid ersetzt wurde, um das Gleichgewicht der möglichen Reaktion (II) nach rechts zu verschieben.

LITERATUR

- 1 Landini D., Montanari F., Rolla F., *Synthesis*, (1974), 428.
- 2 Landini D., Quinci S., Rolla F., *Synthesis*, (1975), 430.
- 3 Landini D., Montanari F., Pirisi M.P., *J.C.S., Chem. Comm.*, (1974), 879.
- 4 Cinquini M., Montanari F., Tundo P., *J.C.S., Chem. Comm.*, (1975), 393.
- 5 Kawakami Y., Yamashita Y., *J. Org. Chem.*, 45 (1980), 3930.
- 6 Ando T., Yamawaki J., *Yuki Gosei Kagaku*, 39 (1981), 14.
- 7 Dermeik S., Sasson Y., Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 8 Vorozhtsov N.N., Jakobson G.G., *J. Gen. Chem. USSR*, 27 (1957), 1741.
- 9 Finger G.C., Kruse C.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956), 6034.
- 10 Clark J.H., Miller J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977), 498.
- 11 Brändström A., *Principles of Phase Transfer Catalysis by Quaternary Ammonium Salts*, in *Phys. Org. Chem.*, 15 (1977), 267.
- 12 Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E., *J. Chem. Phys.*, 58 (1973), 5627.
- 13 Landini D., Maia A.M., Montanari F., Pirisi F.M., *J.C.S., Chem. Comm.*, (1975), 950.
- 14 Starks Ch.M., Owens R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973), 3613.
- 15 Dehmlow E.V., *Chimia*, 34 (1980), 12.
- 16 Gordon J.E., *J. Org. Chem.*, 30 (1965), 2760.