

Preliminary Note

Über die Reaktion von Chloroacetyl-2,4,6-trimethylbenzen mit SF₄ in Gegenwart von wasserfreiem Fluorwasserstoff

Dieter Hass, Hagen Holfter, Martin Schönherr und Evelyn Zahm
*Institut für Anorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin,
 O-1040 Berlin (Deutschland)*

(Received December 18, 1991; accepted June 8, 1992)

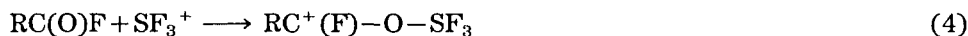
Abstract

Reactions of chloroacetic acid with sulfur tetrafluoride and mesitylene give besides chlorofluoroethanes, small yields of 2-chloro-1,1-difluoro-ethylmesitylene and chloroacetylmesitylene. Our results have shown that in the reaction of chloroacetylmesitylene, SF₄ and an excess of HF, formation of 2-chloro-1,1-difluoroethylmesitylene took place. This result shows that the formation of 2-chloro-1,1-difluoroethylmesitylene in the reaction of chloroacetic acid with SF₄ and mesitylene cannot be realized exclusively via fluoroalkylation of mesitylene with CH₂ClCF₂⁺ cations as previously formulated.

Carboxylgruppen können mit Hilfe von SF₄ in Trifluoromethylgruppen übergeführt werden. Die Reaktion verläuft dabei über die Bildung von Acylfluoriden:

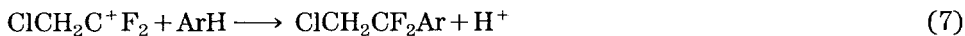


Der dabei im ersten Teilschritt gebildete Fluorwasserstoff (Gl.1) katalysiert als Lewissäure die Reaktion des Acylfluorides mit SF₄. Für diesen Teilschritt (Gl.2) wurde ein Mechanismus unter Beteiligung von RCF₂⁺-Ionen postuliert [1]:



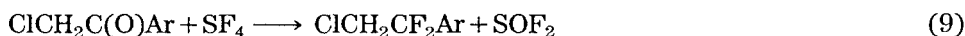
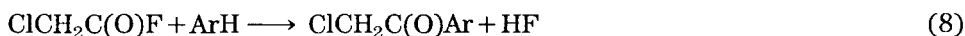
Wielgat und Domagala [2] berichteten über den erfolgreichen Versuch, die Difluorocarboniumionen bei der Reaktion von Chloroessigsäure mit SF₄

durch Mesitylen abzufangen, womit ein direkter Beweis ihrer Bildung geführt sein sollte.



(ArH = Mesitylen)

Nun ist in diesem Reaktionssystem neben der Reaktion (Gl.2) auch noch ein zweiter Weg zur Bildung des 2-Chloro-1,1-difluoroethylmesitylens zu beachten, und zwar über die Fluorierung von Chloroacetylmesitylen, das in einer Nebenreaktion aus Chloroacetylfluorid und Mesitylen gebildet wird und als eines der Reaktionsprodukte im Reaktionsgemisch nachgewiesen wurde:



Voraussetzung für die Beweiskraft der durchgeführten Versuche im Hinblick auf die Bestätigung von Difluorocarboniumionen war demzufolge der Nachweis, daß die Reaktion nach Gl. (9), wegen der sterischen Hinderung des Angriffes von SF₄ an die Carbonylgruppe, nicht abläuft.

Die Autoren setzten dazu 0,01 mol Chloroacetyl-2,4,6-trimethylbenzen mit 0,05 mol SF₄ in Gegenwart von zwei Tropfen wasserfreien Fluorwasserstoff unter vergleichbaren Bedingungen um und fanden ihre Hypothese bestätigt. Untersuchungen von uns [3] hatten ergeben, daß die katalytische Wirkung von HF bei der Fluorierung von Carbonylverbindungen mit SF₄ wesentlich vom Aggregatzustand des Fluorwasserstoffes bei der gegebenen Reaktionstemperatur im System abhängt.

Vergleicht man unter diesem Aspekt die von Wielgat und Domagala [2] durchgeführten Reaktionen, so stellt man einen gravierenden Unterschied fest: Während bei der Umsetzung von Chloroessigsäure mit SF₄, bedingt durch die Reaktion nach Gl.(1) ein HF-Überschuß von 2:1 zum noch vorhandenen SF₄ für die nachfolgenden Reaktionen vorliegt, liegt HF bei der versuchten Fluorierung des Chloroacetyl-2,4,6-trimethylbenzens im mehr als zehnfachen Unterschluß zum eingesetzten SF₄ vor. Wie aus der Dampfdruckkurve von HF leicht zu ermitteln ist, hat dies zur Folge, daß im ersten Fall bei der Umsetzung HF als flüssige Phase vorhanden ist, während im zweiten Fall die zwei Tropfen HF vollständig verdampfen. Um vergleichbare Bedingungen zur Fluorierung von Chloroessigsäure mit SF₄ in Gegenwart von Mesitylen zu haben, muß daher auch bei der Fluorierung von Chloroacetyl-2,4,6-trimethylbenzen ein entsprechender HF-Überschuß zum SF₄ angewandt werden.

Wir haben daher die Umsetzung von Chloroacetyl-2,4,6-trimethylbenzen mit SF₄ unter den von Wielgat und Domagala [2] beschriebenen Bedingungen, jedoch bei Anwendung eines zweifachen Überschusses an HF wiederholt, wodurch das Vorhandensein von flüssigem HF während der Reaktion gesichert war. In der flüssigen Phase der Reaktionsprodukte konnten wir nunmehr eindeutig 2-Chloro-1,1-difluoroethylmesitylen mit Hilfe der ¹H- und ¹⁹F-NMR nachweisen.

Damit verliert die von Wielgat und Domagala [2] angeführte Abfangreaktion der Difluorcarbokationen mit Mesitylen ihre Beweiskraft, ohne daß damit der Mechanismus insgesamt in Frage gestellt wird.

Experimentelles

Chloroacetylmesitylen (2,0 g, 0,01 mol), SF₄ (6,0 g, 0,05 mol) und wasserfreier Fluorwasserstoff (2,0 g, 0,1 mol) wurden in einen 30 ml Edelstahlautoklaven 3 Stunden auf 80–90 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurden überschüssiges SF₄ und HF sowie gebildetes SOF₂ abgezogen und der Rückstand in CCl₄ aufgenommen. Der daraus nach dem Einengen erhaltene Feststoff wurde aus Petrolether umkristallisiert (Ausbeute: 0,9 g).

Bei –96 ppm zeigte das ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes ein Triplett (Standard CCl₃F, Lösungsmittel CDCl₃.) Außerdem nachzuweisende Nebenprodukte sind auf einen Cl–F-Austausch an der CH₂Cl-gruppe, sowie auf eine geringe HF-Abspaltung aus ClCH₂CF₂Ar zurückzuführen.

Literatur

- 1 W. Dmowski und R. A. Kolinski, *Pol. J. Chem.*, 52 (1978) 547.
- 2 J. Wielgat und Z. Domagala, *J. Fluorine Chem.*, 20 (1982) 785.
- 3 D. Hass, H. Holfter, M. Schönherr und E. Zahm, *J. Fluorine Chem.*, 54 (1991) 122.