

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II

2. Verwendung von Fluorwasserstoff für organisch-chemische Reaktionen*)

Von Dr. KURT WIECHERT, Greifswald, Institut für Physikalische Chemie

Im Verlauf der letzten zehn Jahre wurde wasserfreier Fluorwasserstoff — im folgenden kurz als (HF) bezeichnet — in steigendem Maß für organisch-chemische Umsetzungen angewandt. Dies ist zurückzuführen einmal auf seine Fähigkeit, sich gleich den anderen Halogenwasserstoffen an ungesättigte Bindungen anzulagern und Fluor-Verbindungen zu ergeben, darüber hinaus auf seine stark dehydratisierende Wirkung, die den Fluorwasserstoff der Schwefelsäure ähnlich erscheinen lässt. Jedoch wirkt Schwefelsäure außer wasserabspaltend auch sulfonierend und oxydierend, während bei Verwendung von (HF) eine Fluorierung aromatischer Kerne und die Bildung teurer Rückstände nicht erfolgt. Weiterhin kann (HF) mit gutem Erfolg an Stelle von Bortrifluorid, Aluminiumchlorid und anderen Metallhalogeniden verwendet werden, wobei er aber diese den Vorteil bietet, daß eine Kupplung aromatischer Ringe niemals und eine Isomerisierung aliphatischer Seitenketten nur sehr selten erfolgt. Schließlich ist flüssiger (HF) für eine Vielzahl organischer Verbindungen ein ganz vorzügliches Lösungsmittel, welches gestattet, Nitrierungen, Sulfonierungen, Fluorierungen, Diazotierungen u. a. in homogener Phase durchzuführen. (HF) ist den sonst gebrauchten Reagentien dadurch überlegen, daß man damit reinere Stoffe in besseren Ausbeuten erhält, ja man kann mit seiner Hilfe Reaktionen durchführen oder zu Derivaten gelangen, wo die üblichen Wege ohne Erfolg bleiben. (HF) kann fast quantitativ wiedergewonnen werden, gestattet bequeme Aufarbeitung der gebildeten Produkte und Rückgewinnung von nicht umgesetztem Ausgangsstoff. Darüber hinaus besitzt er eine Reihe von Vorzügen, die ihn als sehr geeignet für technische Umsetzungen erscheinen lassen¹⁾.

Nachfolgend seien nach einer kurzen Betrachtung über Darstellung, Eigenschaften und Handhabung die Fluorierungen durch (HF), seine Verwendung als Lösungsmittel sowie seine Fähigkeit zum Molekellabba und -aufbau besprochen. Es wurde Wert auf eine möglichst vollständige Wiedergabe der Ergebnisse gelegt, wobei auch die sehr umfangreiche Patentliteratur weitgehend berücksichtigt wurde.

1. Darstellung, Reinigung, Handhabung von (HF).

Die Darstellung von (HF) im Laboratorium erfolgt durch thermische Zersetzung von Kaliumhydrogenfluorid. Nach K. Fredenhagen u. G. Cadenbach²⁾ gibt dies Salz von 400° an (HF) ab; bis 504° sind ungefähr 30% entwichen, dann bleibt die Temperatur konstant, die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich nicht mehr, und es scheidet sich festes Kaliumfluorid ab. Die Beheizung der Entwicklungsretorte muß also nach Erreichen dieser Temperatur gemäßigt werden, da die Gasentwicklung sonst zu heftig verläuft. Um wirklich wasserfreien Fluorwasserstoff zu erhalten, ist es wesentlich, das K-Hydrogenfluorid vorher sorgfältig zu trocknen. Dies erfolgt durch Erhitzen bis auf 150°, wobei durch das Salz getrocknete Luft geleitet wird. Die dann noch verbleibenden Spuren Wasser gehen zusammen mit den ersten (HF)-Fraktionen über und werden verworfen. J. H. Simons trocknet das Hydrogenfluorid, indem er es in geschmolzenem Zustand im Entwicklungsgefäß elektrolysiert, bis Fluor frei wird; dann sind alle Wasserreste vertrieben³⁾.

Im großen stellt man (HF) dar, indem man hochwertigen Flußpat (sog. Säurespat) mit konz. Schwefelsäure bei 300—800° umsetzt. Statt Schwefelsäure können auch Fluorsulfinsäure, Phosphorsäure oder saure Sulfate verwendet werden⁴⁾. — Der andere Weg zur Gewinnung von (HF), nämlich die Umsetzung von Fluoriden mit Wasserdampf bei hoher Temperatur und Unterdruck gemäß z. B. der Gleichung



dürfte keine große Bedeutung haben (Eisen-II-fluorid⁵⁾, Siliciumtetrafluorid⁶⁾). — Der aus Flußpat erhaltenen rohe Fluorwasserstoff

*) Beitrag 1 dieser Reihe, Th. Wieland, „Chromatograph. Meth. z. Trennung v. Aminosäuren“, diese Ztschr. **56**, 213 [1943].

¹⁾ J. H. Simons, Ind. Engng. Chem. **32**, 178 [1940].

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **178**, 289 [1929]; K. Fredenhagen, D. R. P. 490103.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **46**, 2179 [1924].

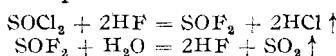
⁴⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 2047210; Chem. Ztrbl. **1936** II, 3454.

⁵⁾ Sherwin-Williams Corp., Amer. Pat. 2167784; Chem. Ztrbl. **1939** II, 4551.

⁶⁾ Soc. an. Proz. Priv. Ind., Ital. Pat. 355502; Chem. Ztrbl. **1941** II, 2982.

kann bis zu 10% Verunreinigungen enthalten, vor allem Wasser und Siliciumtetrafluorid, daneben Schwefelsäure, Fluorsulfinsäure, Schwefeldioxyd und -trioxyd. Einer der gangbarsten Wege zur Reinigung besteht darin, daß man das Rohprodukt unter Kühlung durch SO₃-haltige Schwefelsäure leitet; (HF), Wasser, Schwefeldioxyd und Fluorsulfinsäure werden leicht gelöst, Siliciumtetrafluorid und Schwefeldioxyd nicht. Erhitzt man die Waschflüssigkeit auf 60—100°, so entweicht (HF), der höchstens noch Spuren Schwefeldioxyd enthält⁷⁾. — Zur Reinigung, d. i. besonders zur Entfernung von Wasser und Siliciumtetrafluorid, dienen ferner Methoden der fraktionsierten Kondensation bzw. Destillation⁸⁾. So kühlte man z. B. den Dampf auf die Temperatur ab, bei der der Dampfdruck des (HF) möglichst groß, der des Wassers hingegen möglichst klein ist⁹⁾. — Auch kann man zur Reinigung an die Darstellung im Laboratorium anknüpfen: Das Rohprodukt wird bei 15° über festem Alkalichlorid kondensiert und dies dadurch in ein flüssiges Polyfluorid NaF_{4.5}H₁ übergeführt. Letzteres wird kontinuierlich abgezogen und thermisch zersetzt¹⁰⁾. Ähnliche, aber umständlichere Wege führen über die Erdalkalisilicofluoride¹⁰⁾.

Um Fluorwasserstoff zu trocknen, darf man nicht auf die üblichen Mittel wie Schwefelsäure, Calciumchlorid, Phosphorpentoxyd zurückgreifen, da sie mit (HF) reagieren. Die eleganste Methode zur Trocknung besteht darin, daß man dem Gase Fluor beimischt. Der Wasserdampf setzt sich dabei zu Fluorwasserstoff um¹¹⁾. Einfacher verfährt man, indem man in flüssigen Fluorwasserstoff Thionylchlorid eintropft.



Der gebildete Chlorwasserstoff ist in (HF) völlig unlöslich und entweicht, das Schwefeldioxyd bleibt freilich in Spuren gelöst, die man nur unter Zuhilfenahme eines Fraktionieraufsetzes entfernen kann. Nach unseren bisherigen Erfahrungen werden die meisten der nachstehend geschilderten Umsetzungen durch kleine Mengen Schwefeldioxyd nicht gestört. Unbedingt zu vermeiden ist ein Überschuss an Thionylchlorid¹²⁾.

Der so erhaltene (HF) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 19.5° siedet und bei —83° erstarrt. Die kleinste bisher gemessene Leitfähigkeit beträgt 1.10⁻⁵¹³⁾. Flüssiger (HF) raucht stark an der Luft, ist sehr hygroskopisch und reagiert heftig mit Wasser sowie Eis. Legt man Wert auf Wasserfreiheit, so ist ein Umgießen stets zu vermeiden, man destilliere statt dessen (HF) in das betr. Gefäß hinein.

Als Gefäßmaterial ist für exakte Untersuchungen nur Platin oder eine Platin-Gold-Legierung geeignet. Bewahrt man (HF) mehrere Tage in Silber-Gefäßen auf, so läßt sich in der Lösung Silberfluorid nachweisen. Von den unedlen Metallen ist Kupfer verwendbar, wobei zu beachten ist, daß es sich beim Erhitzen (zwecks Entfernen von anhaftendem Wasser) mit einer Oxyd-Schicht überzieht, die mit (HF) unter Bildung von Wasser und Kupferfluorid reagiert. Für die beschriebenen Umsetzungen geeignet sind ferner V2A-Stahl, Sinterkorund, Paraffin (jedoch ist es hier unmöglich, die Feuchtigkeitshaut zu beseitigen) und für kurze Versuche bläser-freies Quarzglas. Von einem Quarzstück wird in flüssigem (HF) in 4 h ungefähr 1% gelöst. Für industrielle Zwecke werden empfohlen: Nickel¹⁴⁾, Aluminium¹⁵⁾, Monelmetall¹⁶⁾, Schmiedeeisen¹⁷⁾, Cr-Mo- und Ni-haltiger Stahl^{18,19)}. — Zweckmäßig werden alle Metallgeräte mit gut passenden Schliffstopfen ausgerüstet. Vor Gebrauch werden die Schiffe mit reinem Graphit eingerieben. Geeignet sind auch Stopfen aus Schwefel oder Sinterkorund, die mit einem Gemisch aus Wachs, Paraffin und Kautschuk überzogen werden.

⁷⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 387614; Franz. Pat. 741966; Chem. Ztrbl. **1933** I, 3229.

⁸⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 2018397; Chem. Ztrbl. **1936** I, 1477; Amer. Pat. 2047210; Chem. Ztrbl. **1936** II, 3454. I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 357438; Chem. Ztrbl. **1931** II, 3524; Amer. Pat. 1851652; Chem. Ztrbl. **1932** I, 3479. Ver. j. chem. u. met. Prod., Brit. Pat. 289383; Chem. Ztrbl. **1928** II, 479.

⁹⁾ H. B. Bishop, Amer. Pat. 208048; Chem. Ztrbl. **1937** II, 3932.

¹⁰⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 558465.

¹¹⁾ A. F. Meyrhofer, Amer. Pat. 1701225; Chem. Ztrbl. **1931** I, 3711. M. Buchner, Brit. Pat. 234852; Chem. Ztrbl. **1925** II, 1782.

¹²⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 363424; Chem. Ztrbl. **1932** I, 1410.

¹³⁾ Eigene unveröffentlichte Untersuchung des VI.

¹⁴⁾ K. Fredenhagen u. G. Cadenbach; Z. physik. Chem., Abt. A **146**, 245 [1930].

¹⁵⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 2174118; Chem. Ztrbl. **1940** I, 3450.

¹⁶⁾ A. V. Grosse u. C. B. Linn, J. org. Chemistry **3**, 26 [1938].

¹⁷⁾ Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 2005710; Chem. Ztrbl. **1936** I, 1501.

¹⁸⁾ W. S. Calcott, J. M. Tinker u. V. Weinmayr, J. Amer. chem. Soc. **61**, 949 [1939].

¹⁹⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Brit. Pat. 406284; Chem. Ztrbl. **1934** II, 182.

²⁰⁾ Bei der Korrektur gestrichen.

Die Arbeitsweise bei organischen Umsetzungen gestaltet sich meist folgendermaßen: (HF) wird aus dem Vorratsgefäß bzw. der gefüllten Stahlflasche unter Luftschluss in das Reaktionsgefäß eindestilliert, das mit Kältemischung gekühlt wird. Ist für besondere Zwecke ein Druckausgleich mit der Atmosphäre erforderlich, so geschieht er über ein weites Kupfer-Rohr, das mit gekörntem wasserfreiem Kaliumfluorid gefüllt ist. Für diesen Zweck kann man den Rückstand von der Gewinnung des (HF) aus Kaliumhydrogenfluorid gut verwenden. Das Einbringen fester Stoffe in (HF) erfolgt am besten in Form von Pastillen, da hierbei nichts am Schliff hängen bleiben kann und die schnellere Zugabe eine bessere Wasserfreiheit gewährleistet. Flüssigkeiten werden mit einer Pipette eingetropft²⁰. Nach Beendigung der Reaktion kann der Fluorwasserstoff abdestilliert oder aber mit getrockneter Luft abgeblasen und wieder verwendet werden. Der Rückstand wird mit einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen und die letzten Spuren Fluorwasserstoff durch Zugabe von Lauge oder geeigneten Carbonaten (Calciumcarbonat) entfernt. Man kann auch nach Beendigung der Reaktion die Lösung vorsichtig auf Eis gießen, muß dann aber auf die Wiedergewinnung von (HF) verzichten. — Die verwendeten Metallgeräte werden vor dem Versuch auf über 100° erhitzt und im Exsiccator über Schwefelsäure abgekühlt; auch die Chemikalien müssen gut getrocknet werden. Auf die Fernhaltung von Wasser (auch Luftfeuchtigkeit!) ist stets zu achten; die Reaktionen verlaufen mitunter ganz anders in 96%igem als in wasserfreiem Fluorwasserstoff. Meist sinkt mit steigendem Wassergehalt die Ausbeute; in einigen Fällen können kleine Mengen Wasser jedoch auch katalytisch wirken.

Beim Arbeiten mit (HF) müssen Gummihandschuhe getragen werden, da hochprozentiger Fluorwasserstoff auf der Haut schmerzhafte und schwer heilende Nekrosen verursacht²¹). **Im Falle einer Verätzung genügt Abspülen mit Wasser oder Lauge allein nicht.** Es muß sofort eine Magnesiumoxyd und Glycerin oder noch besser eine Calciumgluconat enthaltende Paste gut in die Haut eingerieben werden; bei schwereren Fällen ist möglichst bald eine **subcutane** Injektion mit Calcium-Sandoz erforderlich. Bei Anwendung der nötigen Vorsicht ereignen sich keine ernsthaften Unfälle. Gasförmiger Fluorwasserstoff ist weniger gefährlich, jedoch reizt er in höheren Konzentrationen die Schleimhäute und bei längerer Einwirkung auch empfindliche Haut.

2. Fluorierungen mit (HF).

Anlagerung an ungesättigte Bindungen. Obwohl die Tendenz der Halogenwasserstoffe zur Anlagerung an eine **olefinische Doppelbindung** vom Jod- zum Chlorwasserstoff abnimmt und auch von einigen Autoren diese Reaktion mit (HF) aus quantenmechanischen Gründen für unwahrscheinlich gehalten wurde^{21a}), ließ sich die Darstellung von Alkylfluoriden durch Anlagerung von (HF) an Alkene doch zu einer präparativ brauchbaren Methode entwickeln. (Vgl. a. W. Bockemüller²².) A. V. Grosse u. Linn untersuchten die Reaktion bei Äthylen, Propylen und Cyclohexen für Temperaturen zwischen —60° und +90°¹⁵). Die höchsten Ausbeuten betrugen: an Äthylfluorid 81%, i-Propylfluorid 62% und Cyclohexylfluorid 80%. Die Anlagerung geschieht gemäß der Regel von Markovnikoff. (HF) wird in einer Bombe aus Alleghany-Metall kondensiert und das Olefin unter Druck eingepreßt; die Reaktion erfolgt unter Temperaturerhöhung. Die Anwesenheit von Ni, Cu, Al, BF₃ und Stahl soll die Reaktion nicht beeinflussen; jedoch werden in einer Patentschrift Fluoride des Zn, Al, Mn, Cu, Fe als Katalysatoren empfohlen¹⁸). Meist bilden sich neben den Alkylfluoriden Polymere bzw. fluorierte Polymere, u. zw. nimmt ihre Menge mit der Temperatur zu. Daher ist das Arbeiten bei —25° bis —60° zu bevorzugen²³). Verwendet man aber Katalysatoren, so kann die Anlagerung auch bei ziemlich hohen Temperaturen erfolgen (Äthylen 100°, Butylen 100—200°, Propylen 250°¹⁸). Die polymeren Produkte sollen sich nach Grosse u. Linn aus den Alkylfluoriden und überschüssigem (HF) bilden. (S. w. u.) Bei der Anlagerung an Äthylen steigt die Ausbeute an Fluorid mit der Temperatur, bei Propylen und Cyclohexen umgekehrt. — Nach dem gleichen Verfahren stellten Grosse, Wackher u. Linn sek. Butyl-, tert. Butyl- und tert. Amylfluorid aus 1-Buten, iso-Butylen und Trimethyläthylen²⁴), sowie J. H. Simons tert. Amylfluorid aus Amylen dar²⁵). Derselbe Autor beobachtete auch das Auftreten von 61,5% Cyclohexylfluorid bei der Reaktion von Cyclohexen mit Cyclohexanol in (HF)²⁶.

In der Patentliteratur finden sich noch zahlreiche weitere Vorschläge zur Durchführung der Anlagerung von (HF) an

²⁰ K. u. H. Fredenhagen, Z. auorg. allg. Chem. **243**, 39 [1940].

²¹ K. u. H. Fredenhagen, diese Ztschr. **52**, 189 [1939].

^{21a} Cheng E. Sun u. Ching-Huo Sze, J. Chin. chem. Soc. **5**, 1 [1937]; Chem. Ztrbl. **1937** I, 4217.

²² Diese Ztschr. **53**, 419 [1940].

²³ Universal Oil Products Comp., Amer. Pat. 2220713; Chem. Ztrbl. **1941** I, 3286.

²⁴ J. physic. Chem. **44**, 275 [1940].

²⁵ J. H. Simons u. G. C. Bassler, J. Amer. chem. Soc. **63**, 880 [1941].

²⁶ J. H. Simons u. A. C. Meunier, ebenda **63**, 1921 [1941].

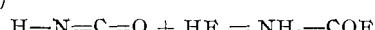
Alkene. So die Anwendung von Überdruck bei erhöhter Temperatur^{18,27}). Die höheren Glieder einer Reihe reagieren leichter als die niederen^{18,23}). Günstig scheinen auch Lösungsmittel zu wirken (Hexan¹⁸), Tetrachlormethan und Methylenchlorid²⁸). Nach Angabe der *Kinetic Chemicals Inc.* soll die Anlagerung durch Chlor katalysiert werden, wobei gemischt halogenierte Produkte entstehen²⁹). Es ist wohl anzunehmen, daß in diesem Fall sich zunächst das Chlor an die Doppelbindung anlagert und der gebildete Chlorkohlenwasserstoff mit (HF) umgesetzt wird. — Über die Grenzen dieser Methode zur Gewinnung von Alkylfluoriden ist noch wenig bekannt. In einem Patent der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* wird außer der Anlagerung an Butadien und Decylen auch die Reaktion mit sauerstoff-haltigen Verbindungen wie Rhicinus-, Undecylen- und Ölsäure sowie Oleinalkohol geschildert²⁸); jedoch ist zu bedenken, daß nach W. Klatt diejenigen Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen durch (HF) weder polymerisiert werden noch ihn anlagern, welche in unmittelbarer Nähe der Doppelbindung eine Carbonyl-Gruppe enthalten (z. B. Allylalkohol, Zimtsäure)³⁰.

Die Angaben über eine Anlagerung von (HF) an **Dreifachbindungen** sind spärlich. So haben Grosse u. Linn 1,1-Difluor-äthan, 2,2-Difluor-propan bis 2,2-Difluor-heptan sowie 3,3-Difluor-hexan aus den betr. Alkinen erhalten. (Zitat bei ¹), weitere Angaben fehlen.) Eine Spaltung der Dreifachbindung tritt nicht ein, gewöhnlich werden gesättigte Fluor-Verbindungen erhalten, jedoch ist es möglich, die Reaktion so zu lenken, daß sich nur ein Mol (HF) anlagert. Aus Acetylen kann so je nach den Arbeitsbedingungen Äthylenid- oder Vinylfluorid erhalten werden. Vinylacetylen liefert kein monomeres Anlagerungsprodukt. Zweckmäßig wird (HF) bei 0—10° in die Lösung des zu fluorierenden Stoffes eingeleitet (Acetylen, Allylen, Acetylendicarbonsäure, Phenylpropionsäure, Stearolsäure, aus der sich 9,10-Difluor-stearinsäure bildet)³¹). — Beim Arbeiten in der Gasphase wird ein Katalysator aus Quecksilberhalogenid bzw. -oxyd auf Kohle verwendet³²). Die Reaktion ist exotherm, u. U. ist Kühlung, Verdünnung mit Fremdgasen oder Anwendung eines Lösungsmittels (Methylenchlorid, Tetrachlormethan) erforderlich.

Abschließend einige **andersartige Fälle von Anlagerungen**: Die Reaktion von Keten mit (HF) führt nach $\text{CH}_2=\text{C=O} + \text{HF} = \text{CH}_3-\text{COF}$ zu Acetylfluorid³³). Sie ist stark exotherm und erfolgt in der Gasphase oder einem indifferenten Lösungsmittel an einem oberflächenaktiven Stoff. Bei zu starker Temperaturerhöhung werden polymere Produkte erhalten. — Einen ganz neuen Weg beschreitet die *E. I. du Pont de Nemours u. Co.* mit der Umsetzung



Überschüssiges Kohlenoxyd wird in molare Mengen (HF) und Formaldehyd bei 160° und 750 at eingeleitet. Äußerste Wasserfreiheit ist wichtig, da sich sonst Oxy-Säure bildet^{34,35}). — Schließlich wäre noch die Bildung von Oxy-arylfluoriden durch Anlagerung von (HF) an Chinone zu erwähnen. Sie wurde bisher nur in einem Fall realisiert: O. Dimroth u. V. Hilcken erhielten aus Chinizarinchinon 75% 2-Fluor-chinizarin³⁶). Aus Benzoquinon wurden nur schwarze teerige Massen erhalten³⁷). — Auch an Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff vermag sich (HF) anzulagern. M. Linhard u. K. Betz kondensierten bei —80° Cyansäure in eine Lösung von (HF) in Äther und erhielten so erstmalig das Carbaminosäurefluorid³⁸)



Austausch von Halogen gegen Fluor bei Anwesenheit eines Katalysators. Der einfachste Weg zur Gewinnung organischer Fluor-Verbindungen, nämlich der Austausch eines anderen Halogens gegen Fluor durch direkte Einwirkung von (HF), ist nur in einigen weiter unten angeführten Fällen möglich. Meist ist ein Katalysator erforderlich (Schwermetall-

²⁷ Standard Oil Development Co., Amer. Pat. 2090772; Chem. Ztrbl. **1937** II, 4269.

²⁸ Franz. Pat. 799432; Chem. Ztrbl. **1936** II, 3194.

²⁹ Amer. Pat. 2005707; Chem. Ztrbl. **1936** I, 876.

³⁰ Z. anorg. allg. Chem. **222**, 225 [1935].

³¹ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 621977.

³² I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 641878.

³³ W. Eschenbach, D. R. P. 638441.

³⁴ E. I. du Pont de Nemours & Co., Brit. Pat. 527644; Chem. Ztrbl. **1941** II, 1795.

³⁵ Bei der Korrektur gestrichen.

³⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3056 [1921].

³⁷ S. Levy u. G. Schultz, Liebigs Ann. Chem. **210**, 144 [1881].

³⁸ W. Klatt: Unters. über d. Verh. organ. Verbb. in HF. Diss. Greifswald 1932.

³⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. **78**, 181 [1940].

halogenid), wobei zweifelhaft bleibt, ob es sich in diesen Fällen um eine echte Katalyse handelt oder ob nicht vielmehr das Metallhalogenid mit (HF) zum Fluorid umgesetzt wird und dieses dann fluorierend wirkt, so daß (HF) nur zur Darstellung und Regenerierung des Katalysators dient.

Statt $R-Cl + HF + (MeCl) = R-F + HCl + (MeCl)$
vielmehr $MeCl + HF = MeF + HCl$ und $R-Cl + MeF = R-F + MeCl$.

Die Darstellung von Alkylfluoriden im Laboratorium kann nach der sehr einfachen Methode von *K. Fredenhagen* erfolgen, derart, daß man Silbercarbonat in (HF) löst und dann das Alkylchlorid einträgt; es bildet sich dabei Alkylfluorid und Silberchlorid⁴²). Über die Grenzen der Anwendbarkeit ist noch nichts bekannt. — *A. L. Henne* leitet (HF) in eine Suspension von Quecksilberoxyd in dem Alkylhalogenide ein; die Fluorierung erfolgt durch das gebildete Quecksilber(II)-fluorid, das sich sozusagen in statu nascendi befindet⁴³), vgl. auch²²). Die Reaktion erfolgt glatt bei Zimmertemperatur, als Ausbeuten gibt *Henne* 70—80% an. Abspaltung von Halogenwasserstoff tritt nicht ein; der Ersatz von drei Atomen Chlor am selben Kohlenstoff-Atom erscheint außer bei den Arylchloromethyl-Verbindungen nicht möglich. Derart wird auch aus Diphenyltetrachloräthan bei 50—60° Diphenyldifluoridchloräthan erhalten, während man sonst Verbindungen dieses Typs mit (HF) nur in Gegenwart von Antimonfluoriden gewinnt⁴⁴).

Für industrielle Zwecke werden als Katalysatoren bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit (HF) vorwiegend Schwermetallfluoride neben Fluoriden des Antimons verwendet. So wirkt Chrom(III)-fluorid als echter Katalysator; allein, ohne (HF), vermag es Fluor nicht einzuführen⁴⁵). Chlor-kohlenwasserstoff und (HF) werden bei 350—550° über ein Gemisch aus Kohle mit 5—15% CrF_3 und etwas Chromoxyd geleitet. Der Fluorierungsgrad steigt mit der Temperatur und der Menge (HF).

Eine sehr umfangreiche Patentliteratur wurde auf diesem Gebiet durch die Untersuchungen der *Kinetic Chemicals Inc.* geschaffen. Sie hat zwei Wege für die Durchführung der Reaktion gefunden, Fluorierung in der Gas- und in der flüssigen Phase.

Im ersten Fall^{29,16,46}) werden feste Katalysatoren angewendet, die sich auf Horden in einem elektrisch beheizten Rohr befinden, durch das die beiden gasförmigen Ausgangsstoffe, die u. U. vorher gemischt werden, hindurchstreichen. Als Katalysatoren kommen die Fluoride und Chloride — Jodide und Bromide sind weniger geeignet — der nachfolgenden Metalle in Frage: Na, Cu, Ag; Ca, Cd, Zn, Hg; Pb; V, Sb; U; Mn; Fe, Ni, Co, Pt⁴⁷). Die Chloride werden während der Reaktion z. T. in Fluoride übergeführt. Es ist zweckmäßig, sie im Verhältnis 1:10 mit unspezifisch oberflächenaktiven Stoffen zu mischen; dadurch erniedrigt sich die Reaktions-temperatur und steigt die Ausbeute. So reagiert Tetrachlormethan mit Kupferchlorid oder mit porösem Sinterkorund nicht unter 400°, mit der Mischung beider schon bei 250°; Eisenchlorid und Kohle geben getrennt bei 100° nur eine geringe Ausbeute, zusammen, aber 70—90%⁴⁸). Die günstigsten Reaktionstemperaturen liegen sonst allgemein zwischen 250 und 450°⁴⁹), die Anwesenheit geringer Wassermengen stört nicht.

Beim Umsetzen von Alkylhalogeniden mit (HF) in der flüssigen Phase dient ein Antimonchlorofluorid als Katalysator⁵⁰). Man stellt es dar, indem man in Antimon(III)-chlorid bei 100° unter Druck (HF) und Chlor einleitet. Das Produkt steht in seiner Zusammensetzung zwischen SbF_2Cl_3 und SbF_3Cl_2 (14—20% Fluor) und schmilzt bei 40°. Katalysatoren mit geringerem Fluor-Gehalt geben stark schwankende Ausbeuten^{16,46}). Während der Reaktion wird außer (HF) noch weiter Chlor eingeleitet, damit auch stets fünfwertiges Antimon vorliegt. Jedoch erscheint es zweckmäßig, einen Teil (10—30%) in der dreiwertigen Stufe zu belassen, da sonst sein Dampfdruck zu groß wird. Es wird stets so viel (HF) zugegeben, daß der Katalysator seine Zusammensetzung behält. In einigen Fällen ist die Reaktion schon bei Zimmertemperatur recht lebhaft, meist werden bei 60—100° die besten Ausbeuten erzielt; wird über 120° gearbeitet, dann stets unter Überdruck (mindestens 2,7 at). Chlor kann durch PCl_5 ersetzt werden⁴⁸). Für die Fluorierung von Bromiden geht man zweckmäßig von Antimon(III)-bromid und Brom aus¹⁶). Durch die Anwesenheit von Wasser wird die Reaktion sehr gestört.

⁴⁰) *L. F. Fieser u. H. Heyman*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2333 [1941].

⁴¹) *K. Fredenhagen u. G. Cadenbach*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **164**, 201 [1938].

⁴²) Ebenda **164**, 176 [1938].

⁴³) *A. L. Henne*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1569 [1938]; *A. L. Henne, M. W. Renoll u. H. M. Leicester*, ebenda **61**, 938 [1939].

⁴⁴) *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, Amer. Pat. 2238242; Chem. Ztbl. **1942** I, 2328.

⁴⁵) *Imperial Chemicals Ind. Ltd.*, Brit. Pat. 468447; Chem. Ztbl. **1937** II, 2900; Amer. Pat. 2110369; Chem. Ztbl. **1938** II, 174.

⁴⁶) *Kinetic Chemicals Inc.*, Amer. Pat. 2024095; Chem. Ztbl. **1936** I, 4211.

⁴⁷) *Kinetic Chemicals Inc.*, Amer. Pat. 2005711; Chem. Ztbl. **1936** I, 876.

⁴⁸) *Kinetic Chemicals Inc.*, Amer. Pat. 2005706; Franz. Pat. 43972; Chem. Ztbl. **1935** I, 2255.

Die Durchführungsform ist die folgende⁴⁹): Chlorkohlenwasserstoff und (HF) treten getrennt oder vorher vermischt als Gase unten in das Reaktionsgefäß ein und durchperlen den flüssigen Katalysator. Nach dem Austritt gelangen sie in einen Wäscher, der mit dem betr. Chlorkohlenwasserstoff beschickt wird. Mitunter vervollständigt sich darin noch die Reaktion, ferner werden ungenügend fluorierte Produkte sowie Antimon-Verbindungen herausgewaschen und zurückgeleitet. Der Druck muß so geregelt werden, daß der Katalysator flüssig, die entstehenden Produkte jedoch gasförmig bleiben. U. U. verwendet man einen Teil des entstehenden Fluorkohlenwasserstoffes als Lösungsmittel für den Katalysator. An den Rücklaufwäscher schließen sich mit Wasser und mit gebranntem Kalk gefüllte Adsorptionstürme an, die die Halogenwasserstoffe aus dem Gemisch entfernen, dann kommt ein Trockenwäscher mit konz. Schwefelsäure und schließlich die Verflüssigungsanlage. Außer kontinuierlich kann der Prozeß auch diskontinuierlich durchgeführt werden, indem man zuerst den Katalysator im Reaktionsgefäß herstellt, ihn dann auf Chlorkohlenwasserstoff und (HF) einwirken läßt und ihn schließlich mit (HF) und Chlor erneuert. Oder man verwendet zwei Reaktionsgefäße^{16,51}); entweder arbeitet der Katalysator dann in beiden umschichtig oder man schaltet sie hintereinander, das zweite zur Vervollständigung der Reaktion. Für den letzten Fall sind die Reaktionsbedingungen in beiden Gefäßern verschieden, im ersten 150—160°, Katalysator 10—21% F und 3—10% Sb(III); im zweiten 145—155°, 6—16% F und 10—40% Sb(III) für 3—13,5 at.

Es seien nun einige Beispiele für die beiden Darstellungsmöglichkeiten angeführt.

$CCl_4 + \text{Katalysator aus Kohle} + CuCl_2$ ($FeCl_3$) bei 250 (150°) gibt 82 (88)% $CFCl_3 + CF_2Cl_2$, $CHCl_3 + \text{Tierkohle}$ bei 300° gibt 10% $CF_2Cl_2 + 60\% CHCl_2F$, $CCl_4 + \text{Antimon-Katalysator}$ bei 60° gibt 36% $CFCl_3 + 54\% CF_2Cl_2$, $CHCl_3 + \text{Antimon-Katalysator}$ bei 18—20° gibt 1% $CF_2Cl_2 + 70\% CHFCl_2$.

Die vielen weiteren Umsetzungen seien hier nicht aufgezählt; es handelt sich um Verbindungen von Methan bis Butan, in beliebiger Zusammensetzung Wasserstoff und alle Halogene enthaltend; auch ungesättigte Verbindungen wie Äthylen- oder Allylhalogenide können derart fluoriert werden, allerdings unter Absättigung der Doppelbindung. Ein paar allgemeine Gesichtspunkte seien jedoch noch herausgestellt.

Neigen die entstehenden Verbindungen dazu, bei höherer Temperatur Halogenwasserstoff abzuspalten (aus Dichloräthan entsteht Monochlor- und Monofluoräthylen neben Fluorchloräthan¹⁶), so muß bei tiefer Temperatur und Unterdruck gearbeitet werden. Zweckmäßig ist es dann auch, mehr Chlor als sonst zuzusetzen. Dies lagert sich an die ungesättigten Bindungen an und wird z. T. gegen Fluor ausgetauscht (Difluor-pentachloräthan aus Allyljodid⁴⁹). Dabei substituiert Chlor auch häufig Wasserstoff (Dichlor-tetrafluoräthan und Trichlor-trifluoräthan aus Trichloräthylen¹⁶), jedoch werden keineswegs sämtliche H-Atome ersetzt (Trifluor-dichloräthan aus Tetrachloräthan^{16,50}). Mitunter erfolgt sogar dann Substitution des Wasserstoffes, wenn gar kein freies Chlor zugegen ist (Difluorhexachlorbutan aus Tetrabrombutan⁴⁹). Dies kann vermieden werden dadurch, daß man die Menge des Sb(III) im Katalysator über 30% erhöht¹⁶). Überschuß an (HF) sowie höhere Temperatur begünstigen den Eintritt mehrerer Atome Fluor (Hexachloräthan ergibt bei 100° Difluortetrachloräthan, bei 150° vorwiegend Trifluortrichloräthan⁴⁹). Desgleichen steigt der Fluorierungsgrad mit der Katalysatormenge. Carbonyl-Gruppen in der zu fluorierenden Molekel scheinen nicht zu stören (Tribromacetylfluorid ergibt Fluorbromacetylfluorid⁴⁹), jedoch erhält man aus Chlorpropanol ein hydroxyl-freies Fluor-chlor-Derivat⁴⁹).

Auf ähnlicher Grundlage beruht ein früher erteiltes Patent der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* über die Umsetzung von Tetrachlorinethan mit (HF) und Chlor bei Anwesenheit von Antimonchlorid⁵²). — Es wurde oben schon erwähnt, daß Wasser die Reaktion mit flüssigem Katalysator erheblich stört. Eine sehr einfache Abhilfe dieses Übelstandes soll dadurch möglich sein, daß man statt (HF) ein Gemisch von Siliciumtetrafluorid und wasserhaltigem Fluorwasserstoff verwendet⁵³). Das Siliciumtetrafluorid soll wie ein Trockenmittel wirken.

Die Tatsache, daß das oben geschilderte Verfahren ebenso gut kontinuierlich wie diskontinuierlich arbeitet, legt den Gedanken nahe, daß es sich hier nicht um echte Katalyse handelt,

⁴⁹) *Kinetic Chemicals Inc.*, Amer. Pat. 2062743; Chem. Ztbl. **1937** I, 4557; Amer. Pat. 2058459; Chem. Ztbl. **1937** I, 3714.

⁵⁰) *Kinetic Chemicals Inc.*, Amer. Pat. 2005708; Chem. Ztbl. **1936** I, 876; D. R. P. 552919; Brit. Pat. 720474; Chem. Ztbl. **1932** II, 1832; Amer. Pat. 2005713; Chem. Ztbl. **1936** I, 876.

⁵¹) *Kinetic Chemicals Inc.*, Franz. Pat. 46349; Chem. Ztbl. **1936** II, 3358.

⁵²) Brit. Pat. 370356; Chem. Ztbl. **1932** II, 612.

⁵³) *General Motors Corp.*, Amer. Pat. 1973069; Chem. Ztbl. **1935** I, 790.

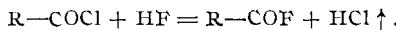
daß nicht der (HF) fluorierend wirkt, sondern die Antimon-Verbindung gemäß der oben angeführten Gleichung. Dafür spricht auch, daß es in keinem der bisher geschilderten Fälle möglich war, an einem Kohlenstoff-Atom drei Chlor-Atome durch Fluor zu ersetzen; und dies ist geradezu ein besonderes Kennzeichen für das von F. Swarts erstmalig dargestellte und untersuchte SbF_2Cl_3 als Fluorierungsmittel⁵⁴⁾.

Die Überführung der Trichlormethyl-Gruppe in Trifluormethyl ist jedoch bei Arylchloromethyl-Verbindungen in der beschriebenen Weise möglich. Benzotrichlorid und Derivate kann man sowohl mit festem²⁹⁾ als auch mit flüssigem Katalysator^{16,55)} in Benzotrifluorid überführen, wobei sich freilich meist auch Chlorfluoride bilden. Halogene, Alkyl- oder weitere Trichlormethyl-Gruppen beeinträchtigen die Reaktion nicht; kerngebundener Wasserstoff wird angeblich nur dann substituiert, wenn freies Chlor zugegen ist (Benzotrichlorid gibt m-Chlor-benzotrifluorid⁴⁹⁾). — Schließlich kann die $—CCl_3$ -Gruppe auch im 1,1,1,2-Tetrachlor-äthan vollständig in $—CF_3$ verwandelt werden, wenn man die Verbindung mit (HF) und einem Antimonchlorofluorid, das nur fünfwertiges Antimon und 18% Fluor enthält, unter Eigendruck auf 160° erhitzt. Die Ausbeute an 1,1,1-Trifluor-2-chlor-äthan beträgt 90%⁵⁶⁾.

Austausch von Halogen gegen Fluor ohne Katalysator. Den Ersatz des Chlors in der Trichlormethyl-Gruppe kann man jedoch ebensogut mit (HF) allein, ohne Katalysator durchführen. Diese Arbeitsweise ist sauberer, da Antimonhalogenide mitunter verharzend wirken, Substitution des kerngebundenen Wasserstoffs mit sich bringen können und vor allem schwieriger wiederzugewinnen sind als (HF). Für das Laboratorium geeignet ist die Vorschrift von J. H. Simons u. Lewis⁵⁷⁾, vgl. auch²⁹⁾, wo eine optimale Ausbeute von 95% Benzotrifluorid erreicht wird, indem man (HF) bei 0° in Benzotrichlorid einleitet. Benzalchlorid reagiert unter diesen Bedingungen nicht⁵⁸⁾. — Die technische Durchführung erfolgt bei 110—160° und 10—14 at⁵⁹⁾. Beide Komponenten werden in stöchiometrischem Verhältnis zusammengegeben; wesentlich ist der Ausschluß von Wasser, das zur Bildung von Benzoesäure Anlaß gibt. Am Kern befindliche Halogene, Alkyl- und Carbonyl-Gruppen stören nicht; Trichlorbenzonitril läßt sich aber nicht fluorieren⁵⁸⁾. — So werden auch Benzol-Derivate gewonnen, die mehrere Trifluormethyl-Gruppen tragen; jedoch bereitet die Darstellung des 1,2-Bis-(trifluormethyl)-benzols Schwierigkeiten, da beim Chlorieren des o-Xylols statt des erwarteten Hexachlor- nur ein Pentachlorxylool erhältlich ist. Man fluoriert diese Verbindung in der beschriebenen Weise zum Pentafluorxylool und kann durch erneute Einwirkung von Chlor nun auch das letzte Wasserstoff-Atom substituieren. Dann wird noch einmal fluoriert. Analog verhalten sich Pseudocumol und Durolo⁶⁰⁾. — Ebenfalls mittels (HF) kann man aromatische Amine darstellen, die in o- oder p-Stellung eine $—CF_3$ -Gruppe enthalten (die m-Derivate sind auf anderem Weg zugängig); jedoch muß man die Amino-Gruppe vorher mit einer Dicarbonsäure abschirmen. So wird z. B. p-(Trichlormethyl)-phenyl-phthalimid bei 150° unter Eigendruck mit (HF) umgesetzt und anschließend aus der Trifluormethyl-Verbindung der Phthalsäure-Rest durch Wasserdampfdestillation mit Hydrazinhydrat abgespalten. Zweckmäßig verwendet man einen kleinen Überschuß an (HF) und läßt die Reaktion in flüssiger Phase erfolgen, nötigenfalls mit Methylchlorid als Lösungsmittel. Die Ausbeuten sind durchweg gut⁶¹⁾. — Die $—CCl_3$ -Gruppe kann man sogar dann in $—CF_3$ überführen, wenn sie nicht an einem Kohlenstoff-, sondern einem Schwefel-Atom sitzt. So entsteht aus Trichlormethyl-phenylsulfid bei 50 bis 100° unter Druck zu 90% Trifluormethyl-phenylsulfid, das mit Chromsäure zum Sulfon weiteroxydiert werden kann. Als nicht störende Substituenten am Benzol-Kern werden Halogen, Alkyl, NO_2 , CF_3 , SCF_3 und SO_2CF_3 genannt. Ein möglichst weitgehender Ausschluß von Feuchtigkeit ist hier ebenfalls wesentlich⁶²⁾. — Schließlich gelang es auch, aliphatisch gebildene Trichlormethyl-Gruppen mit (HF) allein, ohne

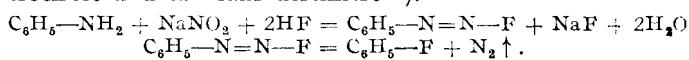
Katalysator, umzusetzen, u. zw. bei Verbindungen vom Typ des Methylchloroforms ($CH_3—CCl_3$); ja sogar das Äthyliden-chlorid ($CH_3—CHCl_2$) kann in Äthylidenfluorid übergeführt werden. Der Umsatz erfolgt schnell und vollständig bei erhöhter Temperatur und Druck, die Ausbeute steigt mit der Wasserfreiheit⁶).

Am leichtesten erfolgt der Austausch von Chlor gegen Fluor bei den Säurehalogeniden. Wie K. Fredenhagen feststellte, entwickeln Säurechloride (analog Brcmide und Jodide) beim Eintropfen in (HF) stürmisch Chlorwasserstoff nach der Gleichung:



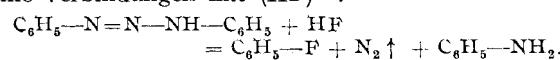
Der in (HF) unlösliche Chlorwasserstoff entweicht, desgleichen beim Erwärmen auf 30—40° der überschüssige (HF), das zurückbleibende Säurefluorid wird mit geglühtem Kaliumfluorid getrocknet und ist nach einmaligem Destillieren rein. Auf diese Weise konnten außer Acetyl- und Benzoylfluorid⁴¹⁾ sehr bequem die Fluoride der Chloressigsäure, m-Brom- und m-Nitro-benzoësäure sowie der Phenyllessigsäure hergestellt werden¹²⁾. Die Ausbeuten liegen je nach der Flüchtigkeit des entstehenden Produktes zwischen 50 und 90%. — Natürlich kann man den Ersatz des Chlors durch Fluor in $—CCl_3$ und $—COCl$ -Gruppen auch gemeinsam vornehmen. Mono- und Bis-trichlormethylbenzol-1,3-dicarbonsäurechloride werden bei 50—150° mit (HF) in die entspr. Fluor-Verbindungen übergeführt. Die Ausbeuten sollen gut sein⁶⁴⁾.

Austausch der Amino-Gruppe gegen Fluor. Keine der bisher angeführten Methoden eignet sich zum Austausch von aromatisch gebundener Halogen gegen Fluor; der einzige mögliche Weg zu den Arylfluoriden führt über die Diazoniumfluoride. Als Ausgangsstoffe werden Amine bzw. deren Hydrochloride in (HF) gelöst und dann bei 0—5° unter Wasserausschluß Natriumnitrit oder nitrose Gase zugegeben. Die Lösung des Diazoniumfluorids wird bis zu 1 l auf 30—40° erwärmt, wobei N_2 entweicht. Schließlich wird (HF) abdestilliert, das Arylfluorid mit getrocknetem Kaliumfluorid getrocknet und ebenfalls destilliert^{64a)}.



Fluorbenzol wird derart aus Anilin in 87% Ausbeute erhalten; m-Amino-toluol ergibt 82% m-Fluor-toluol. Da sich auf jedes Mol Arylfluorid 2 Mole Wasser bilden, muß mit ziemlich viel (HF) gearbeitet werden; auch empfiehlt sich ein Überschuß an Nitrit, damit sich kein p-Amino-azobenzol bildet¹²⁾. $C_6H_5—N=N—F + C_6H_5—NH_2 \rightleftharpoons C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH_2 + HF$.

Arylfluoride entstehen ferner beim Kochen von Diazoamino-Verbindungen mit (HF)⁶⁵⁾.



Über die Diazotierung in wässrigen Flußsäure-Lösungen vgl. W. Bockemüller⁶⁶⁾. — Alkyl- und Aralkylfluoride können nach dieser Methode nicht dargestellt werden. Phenyl diazomethan in ätherischer Lösung reagiert zwar heftig mit (HF) unter Stickstoff-Entwicklung, es bildet sich jedoch nur etwas Stilben und kein Benzylfluorid⁶⁷⁾. Auch die aus Diazoheptan in gleicher Weise erhaltenen Produkte sind vollkommen fluor-frei, es konnte hier nur Hepten-(1) isoliert werden, kein Tetradecen⁶⁸⁾.

Austausch von Hydroxyl und Schwefel gegen Fluor, Fluorid-Bildung bei Ringsprengung. Der Austausch von alkoholischem Hydroxyl gegen Fluor mit Hilfe von (HF) spielt präparativ nur eine unbedeutende Rolle. Nach Meslans setzt die Bildung von Äthylfluorid aus Äthanol und (HF) unter Druck oberhalb 140° ein, bei 190° beträgt der Umsatz erst 36%. Das Optimum liegt bei 210—220°. Auf 1 Mol Äthanol müssen 4 Mol (HF) genommen werden, sonst bildet sich Äther. Analog verhalten sich n- und iso-Propanol⁶⁹⁾. — Jedoch lassen sich nach Angabe von Scherer mit Hilfe von nicht näher bezeichneten Katalysatoren gute Ausbeuten an

⁵⁴⁾ Bull. Soc. chim. France **35**, 1538 [1924].

⁵⁵⁾ Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 2005712; Chem. Ztbl. **1938** I, 876.

⁵⁶⁾ Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 2230925; Chem. Ztbl. **1941** II, 1558.

⁵⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 492 [1938].

⁵⁸⁾ O. Scherer, diese Ztschr. **52**, 457 [1939].

⁵⁹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 745293; Chem. Ztbl. **1933** II, 2061.

⁶⁰⁾ Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 1967244; Chem. Ztbl. **1934** II, 3842. I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 575593.

⁶¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 465885; Franz. Pat. 812531; Chem. Ztbl. **1937** II, 3076; D. R. P. 668033.

⁶²⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 459890; Chem. Ztbl. **1937** II, 863; Franz. Pat. 805704; Chem. Ztbl. **1937** I, 4560.

⁶³⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 820796; Chem. Ztbl. **1938** I, 1876.

⁶⁴⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 670130; Franz. Pat. 798421; Chem. Ztbl. **1936** II, 864.

⁶⁵⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 820795; Chem. Ztbl. **1938** I, 1661.

⁶⁶⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 600706.

⁶⁷⁾ W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 393 [1937].

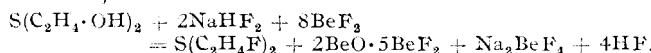
⁶⁸⁾ Samml. Chem. Techn. Vortr., Bd. 28, Ferd. Enke, Stuttgart 1936, S. 55.

⁶⁹⁾ Chao-Lun Tseng, Ching-Huo Sze, Cheng E. Sun, J. Chin. chem. Soc. **4**, 485 [1936]; Chem. Ztbl. **1937** I, 2789.

⁷⁰⁾ Chao-Lun Tseng u. Teh-Sen Ho, J. Chin. chem. Soc. **4**, 335 [1936]; Chem. Ztbl. **1936** II, 2894.

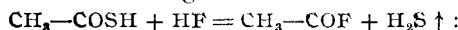
⁷¹⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **115**, 1080 [1892]; **117**, 853 [1894].

Methyl- und Äthylfluorid aus den betr. Alkoholen und (HF) erzielen⁵⁸). Es wurde schon erwähnt, daß Chlorpropanol + (HF) in Gegenwart von Chlor und Antimonchlorofluorid hydroxylfreie Fluorchlor-Derivate ergibt⁴⁹), ja sogar der Umsatz von Alkoholen, Chloralkoholen und Polyhydroxy-Verbindungen mit wasserhaltigem Fluorwasserstoff ohne Katalysator bei 100—250° soll zu fluorierten Kohlenwasserstoffen führen²⁷). In einem anderen Patent wird Beryllium(II)-fluorid als Katalysator vorgeschlagen, statt (HF) kann auch Natriumhydrogenfluorid benutzt werden. Als Beispiel diene die folgende Umsetzung bei 105°⁷⁰:



Nach den Versuchen von *W. Klatt*^{30,71}) ist zu vermuten, daß die meisten hydroxyl-haltigen Verbindungen beim bloßen Lösen in flüssigem (HF) durch Austausch von Hydroxyl gegen Fluor Alkyl- oder Acylfluoride bilden, nur ist deren Menge meist sehr klein. Immerhin konnte *Klatt* durch Ausschütteln einer Lösung von Benzoesäure in (HF) mit Petroläther „recht beträchtliche Mengen Benzoylfluorid“ isolieren, weniger bei Zimt- und Salicylsäure. Für die Fluorid-Bildung in dergleichen Lösungen spricht auch die Tatsache, daß die aus Leitfähigkeitsmessungen sich ableitende Teilchenzahl kleiner ist als die bei der ebulloskopischen Molgewichtsbestimmung erhaltene. Die Differenz klärt sich zwangslös, wenn man die Entstehung von Säurefluorid annimmt, das zwar osmotisch, nicht aber elektrisch wirksam ist, da es in (HF) nicht in Ionen zerfällt. Die gleiche Reaktion findet bei den Alkoholen statt, jedoch nicht bei den Phenolen, hier stimmen die nach beiden Methoden erzielten Teilchenzahlen überein. Die Menge des gebildeten Fluorids ist keineswegs immer so groß, daß ein präparativer Nachweis möglich ist, zumal die Acyl- und Alkylfluoride in (HF) durch Spuren des ebenfalls gebildeten Wassers sehr leicht wieder versetzt werden⁴²).

Schließlich muß hier noch die Austauschmöglichkeit erwähnt werden, die auf dem Umsatz gewisser schwefel-haltiger Verbindungen mit (HF) beruht. So entwickelt Thioessigsäure beim Eintragen in flüssigen (HF) stürmisch Schwefelwasserstoff gemäß der Gleichung



Thioalkohole und Thiophenole bleiben unverändert⁶⁵). — Teilfluorierte Methan-Verbindungen lassen sich aus Kohlenstoffdisulfid mit (HF), Halogen und Antimon- oder Schwermetallhalogenid erhalten, u. zw. je nach den Versuchsbedingungen CFCl_3 , CF_2Cl_2 und CF_3Cl . Der Schwefel entweicht als Schwefelwasserstoff oder als Schwefeldichlorid, wenn mehr (HF) und Chlor zugegen sind. Ähnliche Umsetzungen erhält man mit Perchlormethylschwefelchlorid⁷²).

Alkylfluoride sind ferner durch Spaltung von geeigneten Cycloparaffinen mit (HF) erhältlich. *Grosse* u. *Linn* beobachteten, daß Cyclopropan mit (HF) in heftiger Reaktion i-Propylfluorid bildet, daneben polymere Produkte¹⁵). — Die Gewinnung organischer Fluor-Verbindungen durch Spaltung von Äthern oder Estern mit (HF) ist nur in wenigen Sonderfällen von Bedeutung, worüber weiter unten berichtet wird.

3. (HF) als Lösungsmittel.

Allgemeines. Wie schon eingangs erwähnt, ist das Lösungsvermögen von flüssigem (HF) ungewöhnlich groß. Eine umfangreiche Zusammenstellung des Versuchsmaterials bringt *K. Fredenhagen*⁴²). Allgemein kann man sagen, daß sich diejenigen Stoffe lösen, die Sauerstoff oder Schwefel in irgendeiner Bindungsform enthalten, vermutlich unter Bildung von Oxonium- bzw. Sulfonium-Verbindungen. Basische Stoffe bilden Salze. Alle derartigen Addukte dissoziieren in Ionen, wobei ein komplexes organisches Kation und als Anion stets nur das Fluor-Ion auftritt. — Darüber hinaus ist aber noch eine ziemliche Anzahl von Verbindungen löslich, bei welchen wir noch keine rechte Vorstellung über das Wesen des Lösungsvorganges haben. Charakteristisch für (HF) als Lösungsmittel ist, daß die betr. Stoffe sich sehr gut oder sehr schlecht lösen. Den Begriff der mittleren Löslichkeit, der bei den meisten anderen Lösungsmitteln eine so große Rolle spielt, kennt man in der Chemie des flüssigen (HF) nicht. Praktisch unlöslich

⁵⁸ Soc. an. Proc. Priv. Ind., Ital. Pat. 343085; Chem. Ztbl. 1937 II, 2432.

⁵⁹ Z. anorg. allg. Chem. 222, 289 [1935].

⁶⁰ Imperial Chemical Industries Ltd., Brit. Pat. 463970; Chem. Ztbl. 1937 II, 1445. Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 2004932; Chem. Ztbl. 1938 I, 875.

⁷⁰ Bei der Korrektur gestrichen.

sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische können bei 15° bis rd. 3% in Lösung gebracht werden⁷⁴). Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß durch Zugabe von Schwermetallsalzen (Quecksilbercyanid und -azid, Silberazid und -fluorid) die Löslichkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe weitgehend erhöht werden kann. Es gehen — vermutlich unter Komplexbildung — auf 1 Mol Schwermetallsalz 4 Mol Kohlenwasserstoff in Lösung. Hingegen werden aliphatische Kohlenwasserstoffe und Diphenyl in ihrer Löslichkeit durch Zusätze nicht beeinflußt⁷⁴).

Folgende Regeln konnten über die Löslichkeitsbeeinflussung durch Substituenten aufgestellt werden³⁰): Enthält die Stammverbindung ein anlagerungsfähiges Zentrum (z. B. die Hydroxyl-Gruppe), so bewirken negative Substituenten eine Herabsetzung der Löslichkeit (Phenol gut, Nitrophenol schlecht, Trinitrophenol nicht löslich; Benzoesäure gut, Brombenzoesäure praktisch nicht löslich). Ist aber in der Stammverbindung kein aktives Zentrum enthalten, so kann, wenn der negative Substituent ein solches besitzt, dadurch die Löslichkeit erhöht werden (Benzol schlecht, Nitrobenzol gut löslich). Befindet sich in beiden kein aktives Zentrum, so ist auf jeden Fall Herabsetzung der Löslichkeit die Folge (Benzol schlecht, Chlor- und Brombenzol nicht löslich)⁶⁵).

Gleichwohl bleibt das Verhalten mancher Verbindungen völlig ungeklärt. So ist o-Phthalsäure sehr leicht löslich, Isophthalsäure löst sich bei 19° zu 3,5% und Terephthalsäure gar nicht⁷¹). Die Unterschiede sind in (HF) viel krasser als in Wasser. Eigenartigerweise sind alle untersuchten Diphenyl-Verbindungen sehr schwer löslich, ganz gleich, ob sie ein aktives Zentrum enthalten oder nicht (Diphenyl, Diphenyläther, Diphenylenoxyd, Diphenyl-p-sulfonsäure)^{42,65}).

Fluorierungen in flüssigem (HF). Viele organische Verbindungen reagieren in fester oder flüssiger Phase mit elementarem Fluor ungemein heftig. Falls eine Fluorierung im Dampfzustand nicht möglich ist, hängt die Durchführbarkeit der Reaktion davon ab, ob es gelingt, ein gegen Fluor indifferentes Lösungsmittel zu finden. Deren Zahl ist klein, selbst Tetrachlormethan wird bei 0° etwas von Fluor angegriffen, und man erhält neben fluorierten auch chlorierte Produkte⁷⁵). Neben den perfluorierten Kohlenwasserstoffen eignet sich vor allem (HF) als Lösungsmittel bei Fluorierungen, da er mit Fluor nicht reagieren kann und dieses ganz gut löst. Die *E. I. du Pont de Nemours u. Co.* hat dieses Verfahren ausgearbeitet⁷⁶). Die zu fluorierende Substanz wird in (HF) gelöst oder suspendiert und Fluor eingeleitet, bei sehr empfindlichen Stoffen wird eine Lösung von Fluor in (HF) zugetropft. Man arbeitet bei Temperaturen zwischen —70 und +70° und mit einem Druck, bei dem die gebildeten Stoffe flüssig bleiben. Als Katalysatoren können Jod, Antimon- und Schwermetallhalogenide in Mengen von 0,1—5% zugegeben werden. Derart sind fluorierbar: aliphatische Kohlenwasserstoffe, ihre Halogen-Derivate, Carbonsäuren und Äther, sogar Divinylacetylen; aromatische Kohlenwasserstoffe, ihre Halogen-, Nitro- und Amino-Derivate, Carbon- und Sulfonsäuren; Pyridin, Chinolin, Anthrachinon, Benzanthron, Indigo und deren Abkömmlinge, Brillantgelb, Rhodaminblau und sogar Phthalocyanine. In die letztgenannten Verbindungen, ihre Schwermetallsalze und Derivate können derart ohne Schwierigkeiten bis zu 7 Atome Fluor je Mol eingebaut werden⁷⁷). Die Anwesenheit auch nur kleiner Mengen Wasser wirkt sehr störend, da es zur Bildung von Ozon und damit zur Zerstörung der organischen Substanz Anlaß gibt.

Nitrierungen und Sulfonierungen in flüssigem (HF). *J. H. Simons* u. Mitarb. lösten wasserfreie Salpetersäure in (HF) und nitrierten damit bei 0° Benzol zu Nitrobenzol mit 83% Ausbeute, Dinitrobenzol bildet sich nicht und kann auch aus Nitrobenzol nach Angaben dieser Autoren nicht erhalten werden⁷⁸). Die Durchführung des Versuches bereitet ziemliche Schwierigkeiten, einmal weil reine wasserfreie Salpetersäure schwierig darzustellen ist und ferner mit flüssigem (HF) sehr heftig reagiert (Erwärmung, Verspritzen, Entwicklung nitroser Gase). *K. Fredenhagen* empfahl schon früher, die Nitrierungen weit einfacher mit einer Lösung von Kaliumnitrat in (HF) durchzuführen⁷⁹). Molgewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen haben eindeutig ergeben, daß Kaliumnitrat

⁷⁴ W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. 234, 189 [1987].

⁷⁵ L. A. Bigelow u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 55, 4616 [1933].

⁷⁶ Franz. Pat. 761946; Chem. Ztbl. 1934 II, 843; Amer. Pat. 2013030; Chem. Ztbl. 1936 I, 2629.

⁷⁷ E. I. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 2227628; Chem. Ztbl. 1941 I, 3590.

⁷⁸ J. H. Simons, H. J. Passino u. S. Archer, J. Amer. chem. Soc. 63, 608 [1941].

⁷⁹ D. R. P. 529538.

beim Lösen in (HF) Zerfall in Ionen nach dem folgenden Schema erleidet¹⁹⁾:



Dabei tritt nur eine schwach positive Wärmetönung auf. Die Herstellung dieses Nitriergemisches ist also wesentlich einfacher als die des von *Simons* vorgeschlagenen, es ist ihm jedoch gleichwertig. Vermutlich dissoziert wasserfreie Salpetersäure in (HF) unter Bildung des gleichen komplexen Kations und stören die vorhandenen Kalium- und Fluor-Ionen bei der Reaktion nicht. Da diese neue Methode sonst noch nicht näher beschrieben wurde, seien hier zwei Beispiele angeführt¹⁹⁾:

1. Nitrierung von Benzoesäure. 15 g Benzoesäure werden in 50 g (HF) gelöst, mit einer Lösung von 13 g Kaliumnitrat in 50 g (HF) unter Eiskühlung versetzt. Der Ansatz wird 30 min in Eis belassen und der Platin-Kolben gelegentlich umgeschüttelt. Dann wird (HF) mit getrockneter Luft unter Erwärmen des Kolbens bis auf 40° abgeblasen, gegebenenfalls abdestilliert zur Weiterverwendung. Der Rückstand (o- und m-Nitro-benzoesäure) wird mit einer 2 n-Lösung von Kaliumcarbonat oder -hydroxyd aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, falls nötig, vom ausgeschiedenen Kaliumfluorid abfiltriert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Diazomethan methyliert. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein dicker gelblicher Sirup, aus dem sich bei einigem Stehen der m-Nitro-benzoesäuremethylster in derben farblosen Prismen abscheidet. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und dieses mit dem ersten Filtrat vereinigt. Erfolgt dabei eine weitere Kristallausscheidung, so wird sie mit der ersten vereinigt aus heißem Methanol umkristallisiert. $F = 79,8^\circ$. Durch Verseifen des Esters in wäßriger oder alkoholischer Lösung erhält man die freie m-Nitro-benzoesäure. — Die vereinigten Filtrate enthalten den o-Nitro-benzoesäuremethylster, der zweckmäßig durch Destillation im Vakuum gereinigt wird (141 bis 143°/6 mm). Durch Verseifen mit Bariumhydroxyd in Methanol auf dem Wasserbad erhält man die freie o-Nitro-benzoesäure, die mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Ausbeute: 59—61% m- und 25—30% o-Nitro-benzoesäure.

2. Nitrierung von Anilin. 15 g Anilinnitrat in Pastillenform werden allmählich in 100 g (HF) eingetragen, wobei man vor jeder neuen Zugabe die Beendigung der Reaktion abwartet, kenntlich durch ein leise knitterndes Geräusch. Wenn alles zugegeben ist, läßt man noch 30 min unter gelegentlichem Umschütteln in Eis stehen, bläst den Fluorwasserstoff ab und gießt die verbleibende schwarzgrüne Lösung in viel Eiswasser. Dabei erleidet das Hydrofluorid des gebildeten 4-Nitro-anilins eine weitgehende Hydrolyse, die man durch Zugabe von Magnesiumcarbonat unterstützt. Das ebenfalls entstandene 3-Nitro-anilin liegt weiter in der Lösung als Hydrofluorid vor. Das 4-Nitro-anilin wird nun mit Äther ausgeschüttelt, durch Vakuumsublimation gereinigt (150—170°/7 mm) und aus siedendem Toluol kristallisiert. $F = 146,3^\circ$, Acetyl-Derivat $F = 213^\circ$. — Die wäßrige Lösung, die das Hydrofluorid des 3-Nitro-anilins enthält, wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man reines 3-Nitro-anilin. $F = 113,7^\circ$, Acetyl-Derivat $F = 152,4^\circ$.

Alle basischen Verbindungen werden nitriert, indem man einfach ihre Nitrate in (HF) auflöst. Die Reaktion kann auch in heterogenen Systemen durchgeführt werden, z. B. bei Kohlenwasserstoffen, die sich wie erwähnt in (HF) nicht oder nur schwer lösen. Es empfiehlt sich in diesem Fall, das Gemisch einige Stunden auf der Schüttelmaschine zu belassen, während in homogener Phase die Reaktion mit dem Zusammensetzen der Komponenten beendet ist. Die Nitrierung erfolgt durchweg bei 0°, also sehr schonend. Eine Erhitzung des Reaktionsgemisches über 30° wäre auch bei einer — bisher nicht beobachteten — stark exotherm verlaufenden Nitrierung wegen des niedrigen Siedepunktes von (HF) nicht möglich. Nachfolgend eine kurze Zusammenstellung der bisher untersuchten Stoffe und der erzielten Ausbeuten (unter Verwendung äquimolekularer Mengen Kaliumnitrat):

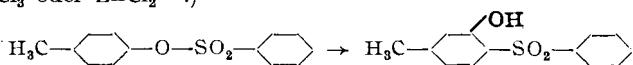
Phenol	41% o- und 47% p-Nitro-phenol
o-Kresol	18% o-Nitro-kresol
z-Naphthol	20% Mononitronaphthol
Guanidin	83% Nitroguanidin
Urethan	52% Nitrourethan
Acetanilid	75% p-Nitroacetanilid
Benzaldehyd	28% o- und 50% m-Nitro-benzaldehyd
Terephthalsäurediethylster	52% Mononitro-terephthalsäureester
Anthrachinon	35% Dinitroanthrachinon
Phenanthrenchinon	58% 2- und 16% 4-Nitro-phenanthrenchinon
Fluoren	47% Dinitro- und 30% 2-Nitro-fluoren
Chinolin	74% Mononitrochinolin
Benzol	75% Nitrobenzol
Nitrobenzol	55% m-Dinitro-benzol
Toluol	20% o- und p-Nitro-toluol, 10% Dinitro-toluol
o-Xylool	21% Mononitroxylool
p-Xylool	27% 2,3- und 2,6-Dinitro-xylool
Naphthalin	6% Mononitro- und 30% 1,5-Dinitro-naphthalin
Tetralin	30% 1,3-Dinitro-tetralin
Decalin	11% Nitrodekalin

Irgendwelche Regeln über die Art der Substitution lassen sich noch nicht aufstellen. Auch sei erwähnt, daß in einigen

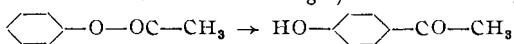
wenigen Fällen neben der Nitrierung eine Oxydation bzw. Verharzung erfolgt (Alizarin, Anthracen, Methylcyclohexan). Die einzige bisher aufgefundene Verbindung, die überhaupt nicht angegriffen wird, ist Pyridin.

Analog den Nitrierungen führt *J. H. Simons* seine Sulfonierungen durch. Konz. Schwefelsäure wird in (HF) gelöst und mit der zu sulfonierenden Verbindung in der Bombe erhitzt. Das Verhältnis von gebildeter Sulfinsäure zum neutralen Sulfon hängt von der Reaktionstemperatur ab. So erhält er aus Benzol bei 85—95° 75% Benzolsulfinsäure und weniger als 1% Diphenylsulfon; bei 140—150° dagegen 40% des letztgenannten Stoffes. Unsymmetrische Sulfone entstehen aus dem Kohlenwasserstoff mit Sulfonylchlorid in (HF)²⁸⁾. — Hier gelten wieder die oben gemachten Einwände. Konz. Schwefelsäure und (HF) reagieren sehr heftig miteinander unter Bildung von Fluorsulfinsäure, die wohl das wirksame Prinzip bei den Sulfonierungen darstellen dürfte; beim Auflösen von Kaliumsulfat in (HF) erhält man ebenfalls u. a. Fluorsulfinsäure²⁹⁾. Es kann also zum Sulfonieren eine Lösung von Kaliumsulfat in (HF) verwendet und im übrigen ganz wie beim Nitrieren verfahren werden. Nur sind höhere Reaktionstemperaturen erforderlich. Die Nitrierung von Benzol und die Umwandlung von Anilinnitrat in Nitroanilin erfolgen glatt und schnell bei 0°; die Sulfonierung von Benzol bei 100° unter Druck und die Umlagerung von Anilinsulfat in Sulfanilsäure durch Kochen der Lösung¹²⁾. Die Ausbeuten sind ebenfalls zufriedenstellend.

Umlagerungen in flüssigem (HF). Phenol gibt mit tert. Butyl-benzol bei 0° 10% p-tert. Butyl-phenol neben Benzol; es wird vermutet, daß die Ausbeute an Butylphenol mit der Temperatur steigt³⁰⁾. — Ebenfalls bei 0° erfolgt die Beckmannsche Umlagerung von Benzophenonoxim zu Benzalanilid mit 72% Ausbeute, wobei aus nicht näher angeführten Gründen Eisessig oder Äther als Verdünnungsmittel dienen³⁰⁾. — Die Umlagerung von p-Kresyl-benzylsulfonat zu 2-Oxy-4-methyl-diphenylsulfon dagegen findet erst bei Druckerhitzung auf 100° zu 10% statt³⁰⁾. (Vgl. den Umsatz in Nitrobenzol mit AlCl_3 oder ZnCl_2 ³¹⁾.)



Auch die *Friessche* Verschiebung von Phenylacetat zu Oxyacetophenon soll erst bei 100° unter Druck mit einer Ausbeute von 33% vor sich gehen, nicht aber bei Zimmertemperatur³⁰⁾. *L. F. Fieser u. Hersberg*³²⁾ kommen bezüglich der



Temperatur zum gleichen Ergebnis. Eigene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die *Friessche* Verschiebung allgemein beim Kochen des Esters mit (HF), also bei ~25° vor sich geht. Die Umlagerung von Phenylacetat erfolgt sogar schon bei 0°. Es wurden folgende Ausbeuten erhalten: aus Phenylacetat 92% p-Oxy-acetophenon, aus Phenylbenzoat 95% p-Oxy-benzophenon, aus Phenylsalicylat 40% 2,4'-Dioxy-benzophenon. Die Ausbeuten nehmen bei Anwesenheit von Wasser stark ab, da dann der Ester verseift wird. Die genannten Oxyketone werden ebenfalls erhalten, wenn man das Phenol mit dem Säurechlorid in (HF) kocht. Bemerkenswert erscheint es, daß sich bei dieser Ausführungsform der *Friesschen* Verschiebung nicht wie sonst beträchtliche Mengen des o-Oxyketons bilden. — Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß man Verbindungen, deren Lösungszustand in (HF) mit Hilfe der ebullioskopischen Molgewichtsbestimmungsmethode untersucht werden soll, stets auf die Möglichkeit einer derartigen Umlagerung hin zu prüfen hat, die u. U. auch reversibel verlaufen kann. (Keto-Enol-Tautomerie der m-Di- und m-Trioxybenzole in (HF)²⁰⁾.)

4. Molekelabbau durch (HF).

Alkylhalogenide. Wie schon bei Besprechung der Austauschreaktionen erwähnt, spalten Halogenkohlenwasserstoffe bei der Fluorierung mit (HF) gelegentlich Halogenwasserstoff ab, wobei sich olefinische Doppelbindungen ausbilden. Meist ist diese Reaktion durch die hohe Temperatur bedingt und steht in keinem Zusammenhang mit der Anwesenheit von (HF); indessen gibt es doch einige Fälle, wo man eine spezifische Wirkung des Fluorwasserstoffs annehmen muß. So wird Diphenyltetrachloräthan durch (HF) bei 100° in Dichlorstilben übergeführt, während bei Anwesenheit von Kupfer-Pulver erst

¹⁹⁾ *J. H. Simons, S. Archer u. D. J. Randall*, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 485 [1940].

²⁰⁾ *Chem. Fabrik v. Heyden A.-G.*, D. R. P. 532433.

²¹⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1272 [1939].

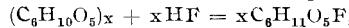
über 160° HCl abgespalten wird⁴⁴⁾. — Eine unerwartete Reaktion beobachtete J. H. Simons⁸²⁾; tert. Amylchlorid setzt sich bei 0° in flüssigem (HF) unter Salzsäure-Entwicklung zu tert. Butylchlorid um, daneben bilden sich kleinere Mengen Hexyl-, Heptyl-, Decyl- oder Undecyl- sowie Pentadecylchlorid. Sämtliche Produkte waren fluor-frei.

Säureanhydride. Eine präparativ gut verwertbare Abbaureaktion ist die Spaltung von Säureanhydriden durch (HF) in Säurefluorid und Säure. A. Colson führte sie erstmalig zur Gewinnung von Acetyl- und Propionylfluorid durch, indem er (HF) unter Kühlung in die Anhydride einleitete^{84, 85)}. K. Fredenhagen löst das Anhydrid in flüssigem (HF), die Umsetzung erfolgt augenblicklich, und die Aufarbeitung wird in der wiederholt angeführten Weise vorgenommen. So können bequem die Fluoride der Essig-, Chloressig- und Benzoesäure gewonnen werden⁴²⁾. Das Verfahren bietet dann einen Vorteil über die Säurechlorid-Methode, wenn das Anhydrid leichter erhältlich ist als das Chlorid. Cyclische Anhydride werden nicht gespalten (Phthal- und Maleinsäureanhydrid)⁷¹⁾. Säureamide und Nitrile werden durch flüssigen (HF) nicht verändert¹²⁾.

Ester werden durch wirklich wasserfreien Fluorwasserstoff nicht verseift, sehr leicht aber, wenn Spuren Wasser zugegen sind. Daher hängen, wie oben erwähnt, die Ausbeuten bei der Friesschen Verschiebung weitgehend vom Wassergehalt ab. Nach K. Fredenhagen werden Alkyl-, Acyl- und Hexosylfluoride in (HF) durch sehr wenig Wasser leicht verseift^{42, 86)}. W. Klatt⁸⁰⁾ und J. H. Simons⁸⁷⁾ konnten dies für Äthylfluorid und Äthylacetat bestätigen. — Die Acetyl-Verbindungen der Zucker lassen sich gut mit (HF) derart umsetzen, daß eine Acetyl-Gruppe abgespalten und durch Fluor ersetzt wird; die Ausbeuten liegen zwischen 30 und 70% (z. B. liefert Tetraacetyl-1-arabinose 65% Fluortriacetyl-1-arabinose)⁸⁸⁾. Die so erhaltenen Fluoracetylhexosen können durch Behandlung mit Natriumamylat in Methanol bequem und in guter Ausbeute in die Hexosylfluoride übergeführt werden (Fluortetraacetylglucose ergibt 84% Glucosylfluorid)⁸⁹⁾.

Äther und Glucoside. (HF) hat sich zur Spaltung von Äthern als durchweg ungeeignet erwiesen. Die bisher untersuchten aliphatischen und aromatischen Äther wurden nach längerem Kochen mit (HF) unverändert zurückgehalten^{20, 90)}. Nur aus Diphenyläther konnte beim Erhitzen auf 210° etwas Phenol isoliert werden⁸⁷⁾. Ebensowenig werden die Thioäther gespalten⁶⁵⁾. Ein anderes Verhalten zeigt die glucosidische Äther-Bindung.

K. Fredenhagen stellte fest^{86, 91)}, daß (HF) große Mengen von Cellulose augenblicklich auflöst. Unter geeigneten Arbeitsbedingungen kann man aus dieser Lösung Glucose in quantitativer Ausbeute isolieren. Der Abbau erfolgt nach dem Schema



d. h. die Cellulose wird sofort in Glucosylfluorid übergeführt. Dies konnte erwiesen werden einmal dadurch, daß die Leitfähigkeiten und Siedepunktserhöhungen der Lösungen von Cellulose und von Glucosylfluorid in (HF) praktisch die gleichen sind, zum anderen dadurch, daß beim Fällen der Lösung von Cellulose in (HF) mit Äther unter extrem wasserfreien Arbeitsbedingungen Glucosylfluorid isoliert wird. — Entfernt man jedoch aus einer Lösung von Cellulose den (HF) durch Abblasen oder -destillieren, so hinterbleibt weder Glucose noch Glucosylfluorid, sondern wasserlösliche, fluor-freie höhermolekulare Stoffe von geringer, etwas wechselnder Reduktionskraft, die sog. Polyglucosane. Deren Entstehung wird durch die Tatsache gedeutet, daß Fluoride in (HF) gelöst gegen Spuren Wasser ungemein empfindlich sind. So wird durch eingebrachte Feuchtigkeitsspuren das Glucosylfluorid zu Glucose verseift, und diese aggregiert beim Entfernen des (HF) zu den Polyglucosanen. In der Tat waren die durch Auflösen von Glucose in (HF) und Abdampfen erhaltenen Produkte den aus Cellulose entstandenen sehr ähnlich^{91a)}.

B. Helferich⁹²⁾ konnte aus der Lösung von Cellulose in (HF) kein Glucosylfluorid isolieren, allerdings zu einer Zeit, als die Herstellung von wirklich wasserfreiem Fluorwasserstoff eben zum ersten

⁸²⁾ J. H. Simons, Fleming, Whitmore u. Bissinger, ebenda **60**, 2267 [1938].

⁸³⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **122**, 243 [1896].

⁸⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 59 [1897].

⁸⁵⁾ K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, diese Ztschr. **46**, 113 [1933].

⁸⁶⁾ J. H. Simons u. S. Archer, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1623 [1940].

⁸⁷⁾ D. H. Brauns, ebenda **45**, 833, 2381 [1923]; **48**, 1484 [1924]; **48**, 2776 [1926]; **49**, 3170 [1927]; **51**, 1820 [1929].

⁸⁸⁾ B. Helferich, K. Bauerlein u. F. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. **447**, 30 [1926]; B. Helferich u. R. Gootz, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2505 [1929].

⁸⁹⁾ W. S. Cott, J. M. Tinker u. V. Weinmayr, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1010 [1939].

⁹⁰⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37**, 684 [1931].

^{91a)} K. Fredenhagen u. B. Helferich, D. R. P. 521840.

mal gelungen und die Arbeitstechnik damit noch keineswegs voll entwickelt war. So gibt die von ihm hergestellte Lösung von Cellulose in (HF) in den ersten 5 min noch eine Fällung mit Wasser, was auf die Verwendung von nicht wasserfreiem Fluorwasserstoff hinweist. Gerade für die Darstellung des Glucosylfluorids ist äußerste Wasserfreiheit Bedingung, welche nicht zu erreichen ist, wenn man wie Helferich die benutzte Watte trocknet und dann portionsweise in (HF) einträgt. Man muß vielmehr die Watte im Aufschlußgefäß selbst trocknen und dann (HF) aufdestillieren, ohne daß irgendwie Luft zutreten kann.

Helferich untersuchte die oben erwähnte wasserlösliche, fluorfreie und schwach reduzierende Substanz (Polyglucosan), die er Cellan nannte. Sie kann über die Acetyl-Verbindung gereinigt werden und löst sich wie die Dextrine in kaltem Pyridin besser als in warmem. Sie besteht nur aus Glucose-Bausteinen, wobei die Verknüpfung nicht einheitlich an einer bestimmten Hydroxyl-Gruppe erfolgt. Cellan und sein Acetyl-Derivat stimmen mit einem aus Glucose oder Cellobiose durch Einwirkung von (HF) erhaltenem Reversionsprodukt in Zusammensetzung, Drehung und Löslichkeit so weitgehend überein, daß auch Helferich zu dem Schluß kommt, Cellan könnte sich beim Abbau der Cellulose erst sekundär aus Glucose oder Glucosylfluorid bilden. Analog wurde aus Stärke das dem Cellan recht ähnliche Amylan erhalten. Weiterhin machte Helferich noch die interessante Beobachtung, daß α - und β -Glucose sowie Glucoside in (HF) gelöst die gleiche Drehung zeigen; dies soll auf einer Umlagerung der α - in die β -Form beruhen⁹³⁾.

Holzverzuckerung. Es war naheliegend, das Verhalten von (HF) gegenüber Cellulose zur Entwicklung eines neuen Holzverzuckerungsverfahrens zu benutzen. Die nachstehenden allgemeinen Gesichtspunkte haben sich aus den Veröffentlichungen sowie Patent-schriften von K. Fredenhagen, B. Helferich und der I. G. Farben-industrie A.-G. ergeben: Mit steigendem Wassergehalt während des Aufschlusses verlangsamt sich der Vorgang; das Holz muß also vorgetrocknet werden, ein Wassergehalt bis zu 2% stört jedoch nicht. Es wird mindestens ebensoviel flüssiger (HF) angewandt wie Holz, die Ausbeute an Zucker ist gleich 65% des trockenen Holzes; der Rest setzt sich vorwiegend aus Lignin, ferner verkochten Pento-sanen und etwas Essigsäure zusammen⁹³⁾. Statt mit flüssigem kann die Reaktion auch mit gasförmigem (HF) durchgeführt werden⁹⁴⁾. Dann bildet sich durch Adsorption eine flüssige Reaktionszone auf dem Holz. Dabei wird Wärme frei, desgleichen bei der eigentlichen Verzuckerung. Trotzdem kann niemals eine Überhitzung des Reaktionsgutes eintreten, denn in dem Maß, in dem die Temperatur steigt, nimmt die Adsorption ab, die Reaktion und damit die Wärmeentwicklung verlangsamt sich. Zur weiteren Aufarbeitung wird nach Umsetzung mit flüssigem (HF) die gebildete Lösung von Holzzucker in (HF) abgezogen, und das Aufschlußmittel verdampft. Beim Arbeiten in der Gasphase wird (HF) durch Erhitzen oder Abblasen mit Luft entfernt und kann dann über frisches Holz geleitet oder zur Wiedergewinnung kondensiert bzw. an Alkalifluorid adsorbiert werden. Das aufgeschlossene Holz wird mit Wasser ausgezogen, die Holzzuckerlösung mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtriert und unter vermindertem Druck eingedampft. Natürlich gilt alles hier für das Holz Gesagte entsprechend für Stroh, Schilf, Kartoffelkraut u. a.

Nach D. Mayrhofer, H. Bohunek u. H. Hoch⁹⁵⁾ reagieren die Holzteilchen an der Oberfläche schnell und vollständig, überziehen sich jedoch bei der dadurch erfolgenden Schrumpfung mit einer Schutzschicht, die das Eindringen von (HF) in das Innere sehr erschwert. Ähnlich wirkt die in den Zellen enthaltene Luft. Daher wird im Vakuum gearbeitet, so daß beim Zusammentreffen von Holz und (HF) kein Fremdgas zugegen ist und (HF) sich nicht kondensieren kann. Die Trocknung des Holzes gestaltet sich sehr einfach; es wird noch warm vom Vortrockner in das Reaktionsgefäß eingeführt und gibt beim Anlegen des Vakuums die letzten Feuchtigkeitsspuren ab. Gekennzeichnet ist das Verfahren durch seinen geringen Bedarf an (HF); 500 g Holz mit nur 360 g 96%igem Fluorwasserstoff ergeben 250 g wasserlösliche Produkte mit 19,3% der Reduktionskraft von Glucose. Wird die (HF)-Menge weiter verkleinert, so ist eine Nachbehandlung des Aufschlußgutes mit verdünnter Säure in der Hitze nötig; derart kann man aus 500 g Holz mit 50 g (HF) noch 200 g wasserlöslichen Holzzucker gewinnen. Die Ausbeuten sind also kleiner als beim Fredenhagen-Verfahren, wo übrigens der Mehrverbrauch an (HF) kaum ins Gewicht fällt, da er fast völlig wiedergewonnen wird.

Wie erwähnt, bleibt beim Aufschluß des Holzes mit (HF) das Lignin ungelöst zurück. Da die Reaktion in präparativem Maßstab schnell und bequem durchzuführen ist, wurde auf dieser Grundlage eine neue Methode zur Bestimmung des Lignins entwickelt⁹⁶⁾, auch besitzt man in (HF) ein schonendes Reagens zur Lignin-Darstellung⁹⁷⁾.

⁹²⁾ B. Helferich u. S. Böttger, Liebigs Ann. Chem. **476**, 150 [1929]; B. Helferich, A. Stärker u. O. Peters, ebenda **482**, 183 [1930]; B. Helferich u. O. Peters, ebenda **494**, 101 [1932].

⁹³⁾ K. Fredenhagen u. B. Helferich, Can. Pat. 286179; Chem. Ztrbl. **1932** I, 1439; Amer. Pat. 1883676 u. 1883677; Chem. Ztrbl. **1933** I, 340.

⁹⁴⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 711393; Chem. Ztrbl. **1931** II, 3078; Schwed. Pat. 70253; Chem. Ztrbl. **1932** II, 1990; D. R. P. 560535; 606009 u. 585318.

⁹⁵⁾ Öster. Pat. 147494; Chem. Ztrbl. **1937** I, 1578; Öster. Pat. 151241; Chem. Ztrbl. **1938** I, 1681; H. Lüer, Holz **1**, 342 [1938]; dort auch die Auslandepatente.

⁹⁶⁾ K. Wiechert, Cellulosechemie **18**, 57 [1940]; W. Klatt, diese Ztschr. **48**, 112 [1935].

⁹⁷⁾ K. Wiechert, Papierfabrikant **37**, 325, 339 [1939].

5. Molekelaufbau durch (HF).

Polymerisationen. Verbindungen mit ungesättigter Mehrfachbindung werden durch (HF) meist polymerisiert, sofern sie nicht unter Anlagerung in gesättigte Systeme überzugehen vermögen (Amylen, Butadien, Isopren, Dipenten, Styrol, Inden, Pyrrol, Thiophen, Thionaphthen, Piperylen)¹²¹). Im allg. verläuft die Reaktion sehr rasch und führt zu möglichst hoch aggregierten Stoffen; bei Verwendung von Lösungsmitteln werden niedrigere Polymerisationsgrade erzielt. Styrol gibt beim Eintröpfen in flüssigen (HF) sofort eine sehr spröde hellgelbe Masse; in Benzol gelöst und bei -10° mit (HF) behandelt, erhält man weiße plastische Polymerisate¹²²). Überdruck steigert gelegentlich die Polymerisationsfreudigkeit¹²³), und für die Gewinnung von Polycuinaronen mittels (HF) wird auch die Verwendung von Katalysatoren empfohlen (Bortrifluorid, Schwermetallhalogenid)¹²⁴). Ungesättigte Fette und Öle werden durch (HF) zu ähnlichen Produkten aggregiert, wie man sie durch Erhitzungspolymerisation erhält. So ergeben Mohn-, Rhicinus-, Lein- und Holzöl mit flüssigem (HF) Massen mit Faktis-Eigenschaften, das Einleiten von gasförmigem (HF) in Leinöl bei $20-40^{\circ}$ führt zu einem Standöl¹⁰⁰). — Interessant ist das Verhalten von Kautschuk; er quillt in flüssigem (HF) stark auf, wird hart und brüchig und schließlich gelb¹⁰¹). Das Produkt enthält 1,5—2,5 Atome Fluor je Isopren-Rest und hat eine Jod-Zahl von 75, d. i. 20% des Ausgangswertes. Da es thermoplastisch ist, kann es zu säure- und alkali-festen Lacken verarbeitet werden und liefert Filme ähnlich denen von unplastifizierter Nitrocellulose. Läßt man die Polymerisation in Kautschuklösungsmittern erfolgen (p-Cymol, Beuzol), so erhält man weiße Pulver, die sich in Gasolin, Benzol und Chlor-kohlenwasserstoffen leicht lösen¹⁰²). — Nach Grosse u. Linn¹²⁵ werden Alkylfluoride außer Äthylfluorid durch (HF) bei Zimmertemperatur polymerisiert zu den gleichen Produkten, die man aus den entsprechenden Olefinen erhalten kann. Bei unseren Versuchen konnten die Alkylfluoride stets unverändert aus (HF) wiedergewonnen werden.

Über die chemische Natur der folgenden Molekervergrößerungen herrscht noch keine völlige Klarheit. Benzylalkohol und Saligenin verharzen beim Eintragen in flüssigen (HF) zu fluor-freien Polymeren¹²⁶). Nach Calcott u. Mitarb. soll sich dabei aus Benzylalkohol 1,2,3,4,5,6-Hexaphenyl-cyclohexan bilden¹²⁶). Ferner können unter geeigneten Bedingungen (z. B. längerem Kochen) Acetaldehyd, Aceton und Furfurol durch (HF) polymerisiert bzw. kondensiert werden¹²⁷). Bei Zimmertemperatur wird Aceton aus (HF) unverändert wiedergewonnen¹²⁸). — Grenzen sind der Polymerisation in (HF) gesetzt durch die von W. Klatt beobachtete Tatsache, daß diejenigen Verbindungen nicht angegriffen werden, die in unmittelbarer Nähe der ungesättigten Bindung ein Sauerstoff-Atom enthalten, das mit (HF) Oxonium-Verbindungen zu bilden vermag (Allylalkohol, Zimtsäure)¹²⁹.

Die **Ester-Bildung** aus Alkohol und Säure in (HF) erfolgt mit auffallend kleiner Ausbeute (Hydrochinonmono-benzoat 9%;¹²² Äthylacetat 17,5%;¹²⁶). Das Gleichgewicht liegt in (HF) stark auf der Seite des Alkohols, worauf schon die leichte Verseifbarkeit der Ester in (HF) durch Spuren von Wasser hinweist. Günstiger sind die Verhältnisse für die Bildung von Phenylestern bei Verwendung von Säurechlorid (Phenol + Benzoylchlorid bei 0° gibt 90% Phenylbenzoat), jedoch muß hier mit dem Eintreten einer *Friesschen* Verschiebung gerechnet werden (Phenol + Acetylchlorid bei 0° gibt 20% Phenylacetat und 46% p-Oxy-acetophenon)¹²²). — Gute Ausbeuten liefert die Reaktion von Olefinen mit Säuren in (HF) bei 0°



(Cyclohexen + Butter- oder Essigsäure = 70% Ester; Okten + Essigsäure = 29%, mit Buttersäure = 47% Ester, hierbei schon merkliche Polymerisation. Trimethyläthylen + Essigsäure ergibt nur Polymere)¹²⁶.

Die **Bildung von Äthern** nach dem gleichen Schema



gelingt nur in schlechter Ausbeute (Cyclohexen + Cyclohexanol gibt 12% Dicyclohexyläther, daneben aber 61,5% Cyclohexylfluorid; Cyclohexen + i-Propanol ergeben keinen Propylcyclo-

hexyläther, sondern 3,5% Dicyclohexyläther und 2% Cyclohexanol! Aus Propylen und Äthanol konnte gar kein Äther isoliert werden¹²⁶). Ebenso wie normale Veresterungen können auch normale Verätherungen durchgeführt werden. So wird aus Phenol und Methanol in (HF) Anisol mit guter Ausbeute erhalten, aus Phenol und Äthanol jedoch kein Phenetol, sondern Äthylphenol. Auch wird aus Phenol allein mit (HF) beim Erhitzen auf 200° kein Diphenyläther gewonnen¹⁰⁴).

Die **Acylierung** von Phenol und Toluol hat J. H. Simons untersucht¹⁰⁵). Es bestehen die folgenden Reaktionsmöglichkeiten:

1. $R-\text{H} + R'-\text{COOH} = R-\text{CO}-R' + \text{H}_2\text{O}$, 31—55% Ausbeute,
2. $R-\text{H} + \begin{matrix} R'-\text{CO} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} = R-\text{CO}-R' + R'-\text{COOH}$ und weiter wie 1., 27% Ausbeute,
3. $R-\text{H} + R'-\text{COCl} = R-\text{CO}-R' + \text{HCl}$, 13—45% Ausbeute,
4. $2R-\text{H} + R'-\text{COO}-R'' = R-\text{CO}-R' + R-R'' + \text{H}_2\text{O}$, sehr wenig Keton.

Die Umsetzungen wurden unter Druck bei 100° durchgeführt, die zu acylierende Verbindung lag im Überschuß vor. Es muß ziemlich viel (HF) verwendet werden, um das freiwerdende Wasser zu binden. Beim Toluol tritt die Acyl-Gruppe in p-Stellung ein, mitunter bilden sich auch kleine Mengen Diacyl-Verbindungen. Die freie Säure gibt meist bessere Ausbeuten als das Säurechlorid (bei Verwendung von AlCl_3 umgekehrt). Jedoch erhielt L. F. Fieser beim Acylieren des Acenaphthens gleiche Ausbeuten und gleiches Isomerenverhältnis bei Verwendung von Essigsäure und Acetylchlorid¹⁰⁶). Auch das Anhydrid soll keinen Vorteil vor der freien Säure bieten¹²²), so daß nicht anzunehmen ist, daß sich aus Anhydrid oder Säure mit (HF) erst das Fluorid bildet und dies dann mit dem Kohlenwasserstoff reagiert. L. F. Fieser untersuchte vor allem die Acylierung des Acenaphthens und erhielt beim Umsatz mit Essigsäure 25% 1-Aceto-acenaphthen, während sich bei der Benzoylierung (62—70%) und Succinoylierung (53%) das 3-Isomere bildet (wie sonst stets bei Verwendung von AlCl_3). Acylierung mit Crotonsäure erfolgt ebenfalls in 3-Stellung, jedoch geht die Reaktion gleich weiter zum 1'-Methyl-3'-keto-2,3-cyclopentano-acenaphthen. Vermutlich ist die Reaktion auch mit Ameisen- und Malonsäure sowie mit Malein- und Phthalsäureanhydrid möglich. Durch Arbeiten bei 4 at kann die Ausbeute an 1-Aceto-acenaphthen auf 37% gesteigert werden, daneben bilden sich 43% des 3-Isomeren¹⁰⁷). Das so erstmalig dargestellte 1-Isomere ist bei der Reaktion nach Friedel-Crafts nicht erhältlich, wie überhaupt eine Substitution des Acenaphthens in 1-Stellung bis dahin nicht beobachtet wurde. Fieser führt die gute Ausbeute an 1-Aceto-acenaphthen darauf zurück, daß es sich einmal leichter bildet, zum anderen aber im Reaktionsgemisch unlöslich ist¹⁰⁸). — Bei Zimmertemperatur lassen sich ferner peri-Naphthan und Hydrinden in guter Ausbeute acylieren¹⁰⁷). In schlechter Ausbeute konnten bei $50-60^{\circ}$ unter Druck Naphthalin + Acetanhydrid sowie Phenanthren + Essigsäure mit (HF) zur Reaktion gebracht werden, jedoch reagieren nicht: Benzol + Phthalsäureanhydrid oder Benzoesäure; Naphthalin + Crotonsäure oder Bernsteinsäureanhydrid; Phenanthren + β -Chlor-propionylchlorid oder Acetylchlorid; 9,10-Dihydro-phenanthren + Acetylchlorid; Anthracen + Chloracetylchlorid; 1,2-Benzanthracen + Oxalsäure. Acenaphthen, peri-Naphthan und Hydrinden nehmen also unter den Kohlenwasserstoffen eine ausgesprochene Sonderstellung ein; die Reaktion erfolgt bei ihnen bei Zimmertemperatur und mit guter Ausbeute, unabhängig von der Art des Acylierungsmittels.

Die **Alkylierung** aromatischer Verbindungen kann in der verschiedensten Weise erfolgen:

1. $R-\text{H} + R'-\text{Cl} = R-R' + \text{HCl}$, 10—75% Ausbeute,
2. $R-\text{H} + R'-\text{CH}=\text{CH}_2 = R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-R'$, 25—98% Ausbeute,
3. $R-\text{H} + R'-\text{OH} = R-R' + \text{H}_2\text{O}$, 3—97% Ausbeute,
4. $R-\text{H} + R'-\text{O}-R' = R-R' + R'-\text{OH}$ und weiter wie 3., 20—76% Ausbeute,
5. $R-\text{H} + R'-\text{OOC}-R'' = R-R' + R''-\text{COOH}$ (oder Acylierung zu $R-\text{CO}-R''$), 53—75% Ausbeute,
6. $R-\text{H} + \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} = R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 65% Ausbeute,
7. $R-\text{H} + \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix} = R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

¹²⁴ J. H. Simons u. H. J. Passino, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1624 [1940].

¹²⁵ J. H. Simons, D. I. Randall u. S. Archer, ebenda **61**, 1795 [1939].

¹²⁶ L. F. Fieser u. G. W. Kilm, ebenda **62**, 1354 [1940].

¹²⁷ L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, ebenda **62**, 49 [1940].

Es finden als Alkylierungsmittel Anwendung: Alkyl- und Aralkylhalogenide¹⁰⁸), Olefine und Derivate (Allylalkohol, Allylhalogenide, Zimt- und Oleinsäure)^{116,113}), Alkohole¹⁰⁹), Äther¹⁰⁹), Ester¹¹⁸), Cyclopropan¹¹⁹ und Alkylenoxyd⁹⁰). Die Anzahl der untersuchten Beispiele ist sehr groß; es seien hier nur einige allgemeine Gesichtspunkte angeführt: J. H. Simons ermittelte, daß mit steigendem Atomgewicht des Halogens die Eignung des Alkylhalogenids abnimmt¹⁰⁴). Tertiäre Chloride reagieren schon bei 0°, sekundäre langsam bei 25°, primäre unter Druck bei noch höheren Temperaturen¹⁰⁸). Ganz ähnlich die Alkohole: Tertiäre und sekundäre Carbinole sowie ihre Äther reagieren bei Zimmertemperatur, primäre erst bei 100° mit Ausnahme von Benzylalkohol und dessen Äther¹⁰⁹). Im allg. geben Alkohole bei Zimmertemperatur bessere Ausbeuten als Halogenide¹⁰⁹); bei Verwendung von $AlCl_3$ ist es umgekehrt. Calcott u. Mitarb. fanden jedoch keinen großen Unterschied und halten Olefine, Alkohole, Äther und Ester für gleich geeignet; die Anwendung von Olefinen sei für den Fall vorzuziehen, daß man polyalkylierte Verbindungen herstellen will¹⁰⁹). Besonders eingehend wurden die Äthylierung, Amylierung, Oktylierung, Cyclohexylierung^{104,110} und Hexylierung¹¹¹) untersucht und gute Erfolge mit den verschiedenen Alkylierungsmitteln erzielt. Bei Verwendung von Pherol, Phenylacetat, Chlortbenzol und Diphenyläther als Alkylierungsreagentien wurde jedoch selbst bei 200° kein Umsatz erreicht; ähnlich erfolglos verliefen die Methylierungsversuche mit Methanol, Methyljodid und Methylacetat¹⁰⁴). Mit $AlCl_3$ geht die Methylierung dagegen meist gut. Calcott u. Mitarb. bestätigten, daß die Reaktion nur bei Alkylierungsmitteln mit mindestens zwei Kohlenstoff-Atomen gelingt, am leichtesten mit vom Propan abgeleiteten Verbindungen⁹⁰). Die Menge des Alkylierungsmittels richtet sich nach dem gewünschten Grad der Alkylierung, meist wurde mit molaren Mengen oder Überschuß an zu alkylierendem Stoff gearbeitet.

Es können in der geschilderten Weise alkyliert werden: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Nitro- und Amino-phenole sowie ihre Äther, Carbonsäuren, Oxycarbonsäuren, Sulfonsäuren⁹⁰), jedoch auch ungesättigte Verbindungen wie Cyclohexen oder Trimethyläthylen¹¹²). Bifunktionelle Alkylierungsmittel reagieren häufig auf zweierlei Weise; Allylalkohol ergibt mit Benzol neben 11—20% Allylbenzol 8—12% 1,2-Diphenyl-propan, Zimtsäure hingegen 53% β , β -Diphenyl-propionsäure, die Carboxyl-Gruppe macht Substitution in α -Stellung unmöglich¹¹³). Mitunter kann sogar Ringschluß erfolgen, wie die Bildung von peri-Naphthalin aus Naphthalin und Allylchlorid erweist¹¹⁴).

Bei der Alkylierung von Aminen findet keine intermediäre Bildung von N-alkylierten Derivaten statt; jedoch treten gelegentlich Diphenylamin-Derivate unter Abspaltung von Ammoniumfluorid auf (aus p-Amino-phenol mit i-Propyläther 61% 4,4'-Dioxy-tetra-i-propyldiphenylamin oder aus p-Anisidin 50% 4,4'-Dimethoxy-tetra-i-propyldiphenylamin neben normalem Produkten⁹⁰). Meist werden bei der Alkylierung in (HF) die gleichen Produkte erhalten wie mit AlCl_3 , BF_3 und Schwefelsäure.

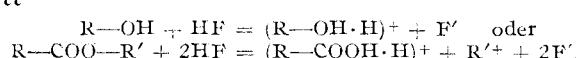
J. H. Simons untersuchte die Kinetik des Umsatzes von tert. Butylchlorid mit Toluol in (HF) durch Messung des Druckes des entweichenden Chlorwasserstoffs¹¹⁵). In homogener Phase findet ein quantitativer Umsatz statt. Für das Butylchlorid ist die Reaktion 1. Ordnung; sie kann durch Zugabe kleiner Mengen Wasser oder Methanol stark beschleunigt werden. Die Wirkung des (HF) soll auf seiner Fähigkeit beruhen, Protone zu übertragen. In der Tat haben die anderen Untersuchungen bestätigt, daß die Reaktion sich in dem zu alkylierenden Stoff vollzieht und daß bei Verwendung von Olefinen oder Alkylhalogeniden ganz geringe Mengen (HF) ausreichen (Katalysatorwirkung)¹¹⁶. Anders jedoch bei sauerstoff-haltigen Alkylierungsmitteln. Hier sind größere Mengen (HF) erforderlich, einmal zur Absättigung des Sauerstoffs unter Bildung von Oxonium-Verbindungen, zum anderen zur Bindung des bei der Reaktion freiwerdenden Wassers¹¹²). Außer auf die Dauer der Reaktion — durchschnittlich 1—20 h — kann die Menge des vorhandenen (HF) aber auch auf die

Art der entstehenden Verbindungen von Einfluß sein. So entsteht aus Phenol und Di-i-butylen mit viel (HF) nur p-tert.-Butyl-phenol, mit einer kleinen Menge 70% Fluorwasserstoff hingegen 33,3% p-tert.-Octyl-phenol. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Tri-i-butylen¹¹⁷). *Calcott* u. Mitarb. konnten beim normalen Arbeiten nur zu den tert.-Butyl-Verbindungen gelangen¹⁹⁰).

Interessant ist ferner, daß einige Verbindungen nicht wie sonst mit (HF) reagieren, wenn sie zur Alkylierung verwendet werden. So gehen Butyl- und Amylchlorid in (HF) in Chloride mit höherer und niedriger Kettelänge über. Wird Benzol mit ihnen in (HF) alkyliert, so verhalten sie sich normal, es wird kein Pentyl-, Hexylbenzol od. dgl. gebildet¹⁰⁸⁾. Benzylalkohol, der von (HF) sofort verharzt wird, reagiert mit Benzol normal in 65—70% Ausbeute, ohne daß sich Polymere bilden¹⁰⁹⁾. Auch aus den Olefinen entstehen meist keine Polymeren bzw. Fluoride. — Nach *Calcott*¹⁰⁹⁾ soll bei der Reaktion keine Wanderung oder Isomerisierung des Alkyl-Restes erfolgen, *Simons* berichtet jedoch einige derartige Fälle (Benzol + n-Butanol gibt sek.-Butylbenzol; n-Propanol i-Propylbenzol, analog reagieren die Äther¹⁰⁹⁾; Benzol + n-Butylacetat gibt 60% sek.-Butylbenzol¹¹⁸⁾).

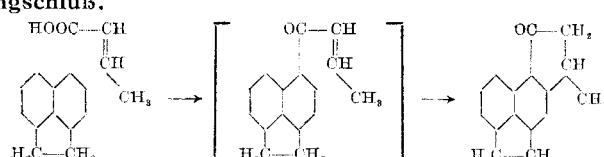
Bezüglich des Mechanismus der Alkylierung wurde früher angenommen, daß sich zunächst aus den betr. Alkylierungsmitteln und (HF) die Alkylfluoride bilden^{15, 80}). Dies erscheint auch plausibel, sofern Olefine, Cyclopicpan oder Alkyleroxyde alkylierend wirken; unwahrscheinlich wird die Annahme schen bei den Alkoholen und Äthern, die sich ja nur schwer mit (HF) zu den Alkylfluoriden umsetzen. Eirdeutig dagegen spricht aber die Tatsache, daß Olefine besser alkylierend wirken als Alkylhalogenide¹¹⁰). — Eine ardere Theorie läßt zunächst aus den verschiedenen Alkylierungsreagentien Olefine entstehen, die dann mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff reagieren. Auch hier wäre zunächst zu erwähnen, daß die Dehydratisierung eines Alkohols z. B. unter den in Frage kommenden Bedingungen nie beobachtet wurde; unmöglich erscheint jedoch der Olefin-Mechanismus bei Verwendung von Benzyl-Verbindungen als Alkylierungsmittel.

Zweckmäßig formuliert man die Reaktion derart, daß (HF) ein Proton abgibt und ein positives organisches Ion auftritt:

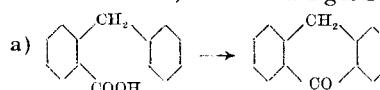


Diese komplexen Kationen lagern sich an den Benzol-Kern unter Aufhebung einer Doppelbindung an und spalten dann das Proton (und Wasser) wieder ab. Entsprechendes nimmt man übrigens auch für die Reaktion nach Friedel-Crafts an¹²⁰). Dieser Art der Betrachtung stellen sich keine Widersprüche entgegen^{112, 118, 119}), und sie stimmt auch überein mit den Anschauungen, die K. Fredenhagen für die Dissoziation organischer Verbindungen in (HF) entwickelt hat¹²¹).

Ringschluß



Man erhält derart mit (HF) aus Acenaphthenen und Croton-säure in 62% Ausbeute das 1'-Methyl-3'-keto-2,3-cyclopentano-acenaphthenen⁶⁰⁾ und beim Phenanthren das entsprechende Ring-Keton zu 26%¹⁰⁷⁾; der Ringschluß erfolgt also auf die gleiche Weise wie die Alkylierung bzw. Acylierung durch An-lagerung an ungesättigte Bindungen oder Wasserabspaltung. Über Ringkondensationen liegt sehr umfangreiches Material amerikanischer Autoren vor, das nur kurz gestreift werden kann.



Es reagieren hier somit Diaryl-Verbindungen, die in dem einen Ring eine freie α -Stelle und in dem anderen in α -eine reaktive Gruppe haben (Benzophenon-, Diphenylmethan- und Diphenylamin-2-carbonsäuren sowie Derivate). Dabei bilden sich Verbindungen vom Typ des Anthrons, Anthrachinons, Acridons u. a.^{14, 82, 40}. Statt der freien Carbonsäure können

¹⁰⁸⁾ *J. H. Simons u. S. Archer*, ebenda 60, 986, 2953 [1938].

¹⁰⁸⁾ J. H. Simons u. S. Archer, ebenda **60**, 986, 2953 [1951].
J. H. Simons u. S. Archer, ebenda **62**, 1623 [1940].

¹¹⁰) *J. H. Simons* u. *G. C. Bassler*, ebenda **63**, 880 [1941].
¹¹¹⁾ *J. Stricker* u. *J. M. Tinker*, ebenda **61**, 1003 [1939].

¹¹¹) *L. Spiegler* u. *J. M. Tinker*, ebenda **61**, 1002 [1939].
¹¹²) *J. H. Simons*, *S. Archer* u. *H. J. Passino*, ebenda **60**, 2956 [1938].

¹¹²⁾ *J. H. Simons, S. Archer u. H. J. Passino*, ebenda **80**,
¹¹³⁾ *J. H. Simons u. S. Archer*, ebenda **61**, 1521 [1939].

¹¹⁴⁾ L. F. Fieser, L. M. Joshel u. A. M. Seligman, ebenda 61.

¹¹⁵⁾ *J. W. Sprauer u. J. H. Simons*, ebenda **84**, 648 [1942].
¹¹⁶⁾ *J. H. Simons u. S. Archer*, ebenda **80**, 986, 2952 [1938].

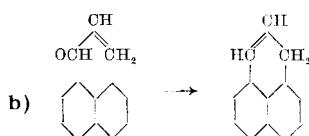
¹¹² J. H. Simonsen, *S. Arbejderblad*, 69, 451-510 (1911).

¹¹⁷) *J. H. Simons* u. *S. Archer*, ebenda **62**, 451 [1940].
¹¹⁸⁾ *J. H. Simons*, *S. Archer* u. *D. J. Randall*, ebenda **61**, 1821 [1939].

^{118) J. H. Simons, S. Archer u. D. I. Randall, ebenda 61, 1821 [1933].}
^{119) J. H. Simons, S. Archer u. E. Adams, ebenda 60, 2955 [1938].}

¹³⁰) W. Hückel: Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 1, S. 591.

auch ihre Salze, Chloride, Amide und Ester verwandt werden. Man erzielt bei Zimmertemperatur und einstündiger Reaktionsdauer mit der 10—20fachen Menge (HF) Ausbeuten von 58—75%. Wird bei 100—130° unter Druck gearbeitet, so kommt man mit der 3—4fachen Menge (HF) aus und erhält Ausbeuten von durchweg über 80%. Da (HF) die meisten in Frage kommenden Stoffe löst, erfolgt die Reaktion in homogener Phase und daher mit guter Ausbeute. Bei völlig wasserfreiem Arbeiten verläuft der Umsatz am leichtesten, in manchen Fällen hat man aber noch mit 42% Fluorwasserstoff Erfolg; jedoch nimmt mit steigendem Wassergehalt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab, man kommt dann ohne Druckkochung nicht mehr aus. Nun noch einige Sonderfälle: Der Ringschluß muß nicht immer zwischen 2- und 6'- erfolgen, befindet sich in 5'- eine Amino-Gruppe, so reagiert die Carboxyl-Gruppe mit ihr unter Lactam-Bildung¹⁴⁾. — o-Benzoyl-benzoësäure bildet kein Anthrachinon⁸²⁾. — Aus o-(8-Methyl-2-naphthylmethyl)-benzoësäure entsteht vorwiegend 1'-Methyl-2,3-benz-10-anthron, während man mit Zinkchlorid in Acetanhydrid ausschließlich ein 1,2-Benz-anthracyacetat erhält¹⁰⁷⁾. — Vom 1-(o-Carboxy-phenyl)-peri-naphthan kommt man zuni 4,4' Trimethylen-2,3-benz-fluorenon statt zum erwarteten 1',9-Dimethylen-1,2-benz-anthron. —



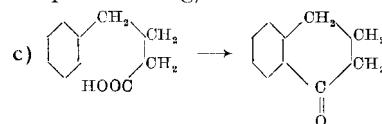
Peri-Kondensation mehrkerniger Ringsysteme mit Acrolein. Nach Belieben können 1 oder 2 Mol Acrolein angelagert werden, man kommt so vom Phenanthren zum Hydro-perylen oder vom Anthracen zum Hydro-1,2-benz-pyren. Auch stört es nicht, wenn der Kohlenwasserstoff in peri-Stellung eine Oxy-Gruppe trägt^{17,121)}. Im Gegensatz zu der Reaktion mit (HF) war es bis dahin mit Schwefelsäure nicht möglich, mehr als 1 Mol Acrolein anzulagern. An Stelle von Acrolein können auch seine Derivate oder Allyl-Verbindungen treten¹¹⁴⁾. — Meist wird mit einem Überschuß an Acrolein und der 3—16fachen Menge (HF) gearbeitet, zweckmäßig bei Zimmertemperatur und 1—24stündiger Reaktionsdauer; in einigen Fällen genügt auch 80% Fluorwasserstoff. Natürlich kann die peri-Kondensation auch ausgelöst von den Derivaten der β -1-Naphthyl-propionsäure erfolgen^{122,123)}. Die erzielten Ausbeuten sind gut, jedoch nicht genau angebar, da ein Gemisch verschiedener hydrierter Pro-

¹²¹⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 2145905; Chem. Ztbl. 1939 II, 230.

¹²²⁾ L. F. Fieser u. M. D. Gates, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2335 [1940].

¹²³⁾ L. F. Fieser u. F. C. Novello, ebenda **62**, 1855 [1940]; G. Lock u. E. Walter, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1163 [1942].

dukte entsteht; bei den Naphthylpropionsäuren betragen sie 81—93%. Die sonst übliche Behandlung der Naphthylpropionsäuren mit PCl_5 und anschließend mit AlCl_3 oder SnCl_4 (Säure-chlorid-Methode) gibt dagegen schlechte Ausbeuten. Sonderfälle: α -Naphthol und Acrolein ergeben nicht Naphthindanon, sondern das ungesättigte Naphthindenon¹⁷⁾. Acenaphthen und Crotonsäure kondensieren nicht in peri-, sondern in 2,3-Stellung⁸²⁾. β -1-Naphthyl-propionsäure bildet neben 81% peri-Naphthindanon noch 6% 4,5-Benz-hydridon-(1) (Ringschluß in 1,2- statt in peri-Stellung)¹²²⁾.



Kondensation von β - oder γ -Aryl-fettsäuren zu Hydroketonen. Die von L. F. Fieser u. Mitarb. durchgeführten Versuche erstrecken sich auf Derivate von Benzol, Acenaphthen, Diphenyl, Phenanthren, Pyren, Reten, Benzantracen sowie Naphthalin, und es wurden auf diesem Weg erhalten Tetralon, Hydridon sowie hydrierte Ketone von 1,2-Benz-antracen, Pyren, Benzpyren und Triphenylen^{82,124,40)}. Ringschluß findet statt mit der 7—30fachen Menge (HF) in 1—26 h bei Zimmertemperatur. Die Ausbeuten liegen durchweg über 70%. Sonst werden meist Dehydrierungsmittel wie Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd sowie ferner die Säurechlorid-Methode verwendet; aber einmal wirkt Schwefelsäure leicht sulfonierend und gibt zur Bildung teurer Rückstände Anlaß, zum andern liegen die mit (HF) erzielten Ausbeuten fast durchweg höher, und schließlich versagen die erwähnten Methoden in mehreren Fällen vollkommen, wo die Reaktion mit (HF) spielend verläuft. (Hydridon-1 aus Hydrozimtsäure, 5-Methoxy-8-phenyl-tetralon-(1) aus γ -(4-Methoxy-3-diphenyl)-buttersäure⁸²⁾.)

Über den Mechanismus des Ringschlusses zwischen Kohlenwasserstoffen und bifunktionellen Verbindungen von der Art des Acroleins besteht noch keine Klarheit. L. F. Fieser vermutet, daß zuerst unter Wasseraustritt eine Acylierung erfolgt und dann Anlagerung der Doppelbindung (wie oben gezeichnet)⁸²⁾. W. S. Calcott nimmt im Gegenteil bei den peri-Kondensationen erst eine Alkylierung über die Doppelbindung und dann Wasserabspaltung an, da Alkylierungen in (HF) leichter erfolgen als Acylierungen¹⁷⁾. Schließlich bleibt auch die Möglichkeit zu erwägen, ob sich aldol-artige Zwischenprodukte bilden, wie sie von O. Bally u. R. Scholl formuliert wurden¹²⁵⁾.

Eingeg. 7. September 1943. [A. 42.]

¹²⁴⁾ L. F. Fieser u. W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1647 [1939]; L. F. Fieser u. L. M. Joshel, ebenda **61**, 2058 [1939]; L. F. Fieser u. R. C. Clapp, ebenda **63**, 319 [1941]; L. F. Fieser u. W. H. Daudt, ebenda **63**, 782 [1941].

¹²⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1636 [1911].

Die Geschwindigkeit des homogenen thermischen Zerfalls alicyclischer Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. A. EUCKEN, Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß man in dem homogenen thermischen Zerfall höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe in kleinere bzw. weniger gesättigte Molekülen einen sehr komplizierten Vorgang vor sich hat, so daß hier eine vollständige Aufklärung des sich abspielenden Reaktionsmechanismus noch nicht möglich war¹⁾. Dagegen zeigt der Benzol-Ring aromatischer Kohlenwasserstoffe nur eine sehr geringe Zerfallsneigung, während die alicyclischen Kohlenwasserstoffe in bezug auf ihre Stabilität eine Mittelstellung einnehmen. Dabei hat sich herausgestellt, daß hier der Zerfallsvorgang im großen ganzen einfacher ist als bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen, so daß man bei diesen Stoffen gegenwärtig bereits in der Lage ist, über den Reaktionsmechanismus einige nähere Angaben zu machen. Die diesbezüglichen Ergebnisse beruhen in erster Linie auf einigen Arbeiten L. Küchlers, die in den vergangenen Jahren im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen ausgeführt wurden²⁾; über diese soll daher im folgenden zusammenfassend berichtet werden, wobei auch die Ergebnisse

verschiedener anderer Autoren Berücksichtigung finden sollen, soweit sie zur Klärung des Gesamtproblems Beiträge geliefert haben.

Experimentelles.

Bekanntlich läßt sich die Geschwindigkeit homogener Zerfallsreaktionen mit recht einfachen Hilfsmitteln verfolgen, indem man die zeitliche Druckzunahme ermittelt³⁾. Indessen genügen derartige Messungen keineswegs, wenn der Zerfall gleichzeitig auf verschiedenen Wegen erfolgt und zu verschiedenen Reaktionsprodukten führt; in diesem Falle ist es unbedingt erforderlich, dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit kleine Proben zu entnehmen und deren Zusammensetzung durch eine physikalische oder chemische Mikroanalyse zu ermitteln. L. Küchler verwandte ein kombiniertes Verfahren: Durch fraktionierte Desorption wurden die Proben zunächst in Anteile zerlegt, die nur noch 1 bis 2 verschiedene Produkte mit etwa gleichen Siedepunkten bzw. mit der gleichen Kohlenstoff-Zahl je Moleköl enthielten; die Analyse dieser Anteile bzw. die Identifizierung der Einzelstoffe erfolgte dann durch Verbrennung in einer Mikrobürette. Das von Küchler benutzte Verfahren war derart ausgestaltet, daß zu einer vollständigen Analyse eine Probemenge von etwa $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol (1 cm^3 Gas unter Normalbedingungen) ausreichte. Zur Gewinnung eines einigermaßen klaren Bildes über den eigentlichen Zerfalls-

¹⁾ Vgl. hierzu etwa W. Jost u. L. v. Müffling, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 766 [1941].

²⁾ L. Küchler: Der thermische Zerfall des Cyclohexens, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., Fachgr. III, N. F. Bd. **1**, S. 232 [1939]; Homogeneous Thermal Decomposition of some cyclic Hydrocarbons., Trans. Faraday Soc. **35**, 874 [1939]; Der homogene thermische Zerfall von Cyclopentan, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 307 [1943]. Die Arbeiten werden im folgenden abgekürzt mit I, II und III bezeichnet.

³⁾ Betr. der hierbei zu verwendenden Versuchsanordnung siehe A. Eucken: Lehrbuch d. chem. Physik, Band II, 1, Leipzig 1943, S. 407.