

Benzols starke Trübung durch Yacarol-Abscheidung beobachtet wurde. Brauchbarer erscheint die Methode von Rast in der Ausführungsform von Carlsohn¹²⁾, wobei (15.3 mg Yacarol in 205.8 mg Campher: $\Delta t = 20.5^{\circ}$) ein Molekulargewicht von 145 gefunden wurde, während sich für $C_8H_{16}O$ 128.2 und für die ungesättigten bzw. gesättigten Alkohole C_9 die Werte von 142.2 bzw. 144.2 errechnen.

73. A. N. Nesmejanow und E. J. Kahn: Über die unmittelbare Synthese von Säure-fluoriden aus Säuren und die Herstellung von Formylfluorid.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Instituts für Düngemittel u. Schädlings-Bekämpfung, Moskau.]

(Eingegangen am 17. Januar 1934.)

Alle Synthesen von Säure-fluoriden, mit Ausnahme der Methode von Traube¹⁾ und des Verfahrens von Borodin zur Darstellung von Benzoylfluorid²⁾, beruhen auf der Wechselwirkung von Säure-chloriden und Schwermetallfluoriden (Ag, Zn, Sb, As)³⁾ oder von Säure-anhydriden und Fluorwasserstoff⁴⁾. Die leicht zugänglichen Alkalifluoride sind zumeist wegen völliger Unlöslichkeit in Säure-chloriden für diese Reaktion ungeeignet. Da Kaliumfluorid in Essigsäure-anhydrid und besonders leicht in Essigsäure löslich ist, war es von Interesse, diese Lösungsmittel als Reaktions-Medium zu verwenden. Tatsächlich lieferte die zwischen Acetylchlorid und Kaliumfluorid verlaufende Reaktion in beiden Lösungsmitteln sehr gute Ausbeuten an Acetylfluorid. Bringt aber in diesen Lösungsmitteln Kaliumfluorid und ein höheres Säure-chlorid zur Reaktion, so entsteht stets nur Acetylfluorid. Diese Tatsache ist leicht verständlich, wenn man daran denkt, daß zwischen Säure-chloriden und Säuren folgende Reaktion verläuft: $R.CO.Cl + R'.COOH \rightarrow R.COOH + R'.CO.Cl$ ⁵⁾. Da das entstandene Acetylchlorid sich dann in Säure-fluorid verwandelt und dieses leichter flüchtig ist als die Fluoride der höheren Säuren, entfernt sich aus dem Reaktionsgemisch im Sinne obiger Gleichung Acetylfluorid, und die höhere Säure bleibt zurück. Von dieser Erkenntnis ausgehend, kann man eine gegebene Carbonsäure, in welcher Kaliumfluorid löslich ist, durch Einwirkung von z. B. Benzoylchlorid leicht in das Säure-fluorid verwandeln. Die Reaktion verläuft dann wie folgt: $C_6H_5.CO.Cl + R.COOH \rightarrow C_6H_5.COOH + R.CO.Cl$; $R.CO.Cl + KF \rightarrow R.CO.F + KCl$, oder aber: $C_6H_5.CO.Cl + KF \rightarrow C_6H_5.CO.F + KCl$; $C_6H_5.CO.F + R.COOH$

¹²⁾ Den Apparat Carlsohns, B. **60**, 473 [1927], haben wir noch etwas vereinfacht, indem wir das Rohr mit dem Substanzgemisch nach dem Zuschmelzen an einen Glasstab derart anschmolzen, daß beide an dem Thermometer glatt anlagen und letzterer an ihm mit einem Gummiring befestigt werden konnte.

¹⁾ Traube, Krahmer, B. **52**, 1296 [1919].

²⁾ Borodin, A. **126**, 60 [1863].

³⁾ Meslans, Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 1020 [1892]; Ann. Chim. [7] **1**, 406 [1894]. ⁴⁾ Colson, Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 59 [1897].

⁵⁾ Kempf, Journ. prakt. Chem. [2] **1**, 414 [1870]; Adams, Ulich, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 599 [1920].

→ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} + \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{F}$. Ebenso gelingt es, Säure-fluoride durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf eine Lösung von Kaliumfluorid in einer Säure zu gewinnen: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3 + \text{R}\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl} + \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl} + \text{HCl}^6)$; $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl} + \text{R}\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} + \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$; $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl} + \text{KF} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{F} + \text{KCl}$. Die beschriebene Methode liefert gute Ausbeuten an Säure-fluoriden und ist zweifelsohne der einfachste Weg zur Gewinnung von niedrigen Säure-fluoriden.

Die interessanteste Anwendung dieses Verfahrens ist die Herstellung des bis jetzt noch nicht bekannten, mit Hilfe der bisherigen Methoden nicht zugänglichen Formylfluorids. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Kaliumfluorid-Lösung in Ameisensäure, wenn das Reaktionsgemisch erwärmt wird und die entwickelten Gase in einer mit fester Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensiert werden.

Formylfluorid ist eine leicht bewegliche, farblose, um -26° (750 mm) siedende Flüssigkeit, die intensiv, aber nicht unangenehm, etwas an Schwefeldioxyd und auch an Acetylfluorid erinnernd, riecht. Spez. Gew. (unter eigenem Dampfdruck) bei -30° 1.195, bei -26° 1.160 und bei 0° 1.099. Flüssiges Formylfluorid löst feste Kohlensäure gut; Natriumchlorid, Natrium- und Kaliumfluorid, Naphthalin, Zucker sind darin unlöslich. Jod löst sich sehr schwach mit gelber Farbe. Formylfluorid selbst ist in Äther, Aceton Chloroform löslich, dagegen in Tetrachlorkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen unlöslich. In Wasser löst es sich unter Hydrolyse, die aber offenbar nicht augenblicklich verläuft; in Alkohol ist es unter Bildung von Ameisensäure-ester löslich. Es reagiert leicht mit Aminen unter Formylierung. Bei tiefen Temperaturen ist Formylfluorid beständig, bei Zimmer-Temperatur zerfällt die flüssige, wie auch die gasförmige Substanz im Verlauf von einigen Stunden allmählich unter Bildung von Kohlenoxyd und Fluorwasserstoff. Gemische von Formylfluorid und Luft sind schwer entzündlich. Für Insekten ist Formylfluorid etwa 3-mal toxischer als Chlorpikrin und Acetylfluorid.

Beschreibung der Versuche.

Die Reaktion zwischen Säure-chloriden und Carbonsäuren (bzw. deren Anhydriden) wurde in An- und Abwesenheit von Kaliumfluorid immer in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben durchgeführt. Das obere Ende des Kühlers wurde mit Hilfe eines kurzen Gummischlauchs mit einer Glas-Ente verbunden, die in eine Schnee-Salz-Kältemischung eingetaucht wurde. Bei den Versuchen mit Formylfluorid wurde noch eine zweite Vorlage hinzugefügt, die mit Kohlensäure-Äther-Gemisch bis auf -70° gekühlt wurde und über ein Chlorcalcium-Rohr mit einem Gasometer verbunden war. Die Temperatur des Kühlwassers betrug im Rückflußkühler bei der Darstellung von Acetylchlorid 60° , bei Acetylfluorid $+10^\circ$ und bei Formylfluorid $< +5^\circ$.

Umwandlung von Acetylchlorid in Acetylfluorid: 15.7 g (0.2 μ) Acetylchlorid wurden allmählich in das auf dem Wasserbade erwärmte Gemisch von 15 g Kaliumfluorid und 50 ccm Eisessig einge-

⁶⁾ Rabcewicz u. Zubkowski, C. 1929, II 2766.

tropft. In der Vorlage wurden 9.2 g (76 % d. Th.) Acetylfluorid (Sdp. 20–22°) gesammelt. Ohne Essigsäure tritt keine Reaktion ein.

Umsetzung zwischen Essigsäure und Benzoylchlorid: Es wurden 20 g ($\frac{1}{3}$ μ) Essigsäure und 47 g ($\frac{1}{3}$ μ) Benzoylchlorid bei 100° in Reaktion gebracht. Im Verlaufe von 3 Stdn. wurden in der Vorlage 18 g (70 % d. Th.) bei 50–55° siedendes Acetylchlorid kondensiert.

Darstellung von Acetylfluorid aus Essigsäure, Kaliumfluorid und Benzoylchlorid: 30 g Eisessig wurden mit 15 g Kaliumfluorid erwärmt, dann im Verlauf von 1 Stde. 28 g (0.2 μ) Benzoylchlorid eingetropft. Ausbeute 7 g (60 % d. Th.) Acetylfluorid. Siedegrenzen 20–22°.

Reaktion zwischen Essigsäure-anhydrid und Benzoylchlorid: Zu 30 g Essigsäure-anhydrid wurden bei 100° im Verlauf von 1 Stde. 28 g (0.2 μ) Benzoylchlorid hinzugefügt. Ausbeute 12 g Acetylchlorid (77 % d. Th.). Der Rückstand besteht aus Benzoesäure-anhydrid (Schmp. 40–41°).

Darstellung von Acetylfluorid aus Essigsäure-anhydrid: 12 g Kaliumfluorid wurden mit 10 g Essigsäure-anhydrid erwärmt und zu diesem Gemisch allmählich (1 Stde.) 28 g (0.2 μ) Benzoylchlorid hinzugefügt. Ausbeute 8 g Acetylfluorid = 64 % d. Th. Siedegrenzen 20–22°.

Reaktion zwischen Essigsäure und Benzotrichlorid: 39 g (0.2 μ) Benzotrichlorid und 12 g (0.2 μ) Eisessig wurden unter den gleichen Bedingungen wie Essigsäure und Benzoylchlorid umgesetzt und lieferten 14 g Acetylchlorid, d. h. 90 % im Sinne nachstehender Gleichung: $\text{CH}_3\text{.COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{.CCl}_3 = \text{CH}_3\text{.CO.Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.Cl} + \text{HCl}$. Der Rückstand ergab bei der Fraktionierung 26 g Benzoylchlorid (93 % d. Th.) vom Sdp. 197–200°. Nimmt man 18 g Essigsäure (0.3 μ) und 19.5 g (0.1 μ) Benzotrichlorid, so erhält man 15 g Acetylchlorid, also eine quantitative Ausbeute nach der Gleichung $2 \text{CH}_3\text{.COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{.CCl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.COOH} + 2 \text{CH}_3\text{.COCl} + \text{HCl}$. Aus dem Rückstand isoliert man die theoretische Menge (12 g) Benzoesäure (Schmp. 121–122°).

Darstellung von Acetylfluorid aus Essigsäure, Benzotrichlorid und Kaliumfluorid: 39 g (0.2 μ) Benzotrichlorid wurden bei 100° allmählich zu dem Gemisch von 35 g Kaliumfluorid und 50 g Eisessig hinzugefügt. Ausbeute 10 g (76 % d. Th.) Acetylfluorid.

Darstellung von Monochlor-essigsäurefluorid: Aus 28 g Monochlor-essigsäure, 28 g (0.2 μ) Benzoylchlorid und 12 g (0.2 μ) Kaliumfluorid Ausbeute 5.7 g (30 % d. Th.) Monochlor-essigsäurefluorid. Siedegrenzen 74–76°.

Darstellung von Formylfluorid.

23 g (0.5 μ) wasser-freie Ameisensäure und 30 g (0.5 μ) Kaliumfluorid wurden bei Zimmer-Temperatur mit 70 g (0.5 μ) Benzoylchlorid vermischt und 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. In der mit Kohlensäure-Äther-Gemisch gekühlten Vorlage wurden 4.0 g (16 % d. Th.) Formylfluorid kondensiert. Alle Beimengungen wurden in der mit Schnee-Salz-Kältemischung gekühlten Ente zurückgehalten. Im Gasometer sammelten sich 3.4 l (20°, 750 mm) Kohlenoxyd, entspr. 30 % Ameisensäure. Das so erhaltene Formylfluorid ist, wie die Destillation zeigt, ganz

rein. Es wurde mit Hilfe eines mit erbsengroßen Stücken von fester Kohlen-säure gekühlten Dephlegmators destilliert. Das Thermometer zeigte vor der Destillation -35° bis -30° . Im Verlauf der ganzen Destillation blieb die Temperatur konstant -26° (750° mm).

Die Analyse wurde durch Eintragen einer bestimmten Menge von Formylfluorid in $n/1$ -Natronlauge und Zurücktitrieren der unverbrauchten Lauge in Anwesenheit von Phenol-phthalein durchgeführt. Das Formylfluorid wurde dabei augenblicklich in Natriumfluorid und Natriumformiat umgewandelt.

0.2682 g Formylfluorid verbraucht. 10.94 ccm $n/1$ -NaOH.

Äquivalent für Formylfluorid ber. 24.0, gef. 24.5.

Molekulargewichts-Bestimmung: Unter einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer wurde eine mit der abgewogenen Menge flüssigen Formylfluorids gefüllte Ampulle zerbrochen und das Gasvolumen unter etwas vermindertem Druck gemessen. 0.0258 g Formylfluorid hatten bei $t = 23.0^{\circ}$ und $p = 363$ mm ein Volumen von 26.0 ccm.

Mol.-Gew. Ber. 48, gef. 50.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde im zugeschmolzenen Pyknometer unter eigenem Dampfdruck bei gegebener Temperatur durchgeführt. Die Zahlen sind bereits im theoretischen Teil mitgeteilt.

Verhalten des Formylfluorids: 0.5 g Fluorid wurden mit 3 g α -Naphthylamin in ein vorher mit Kohlensäure-Äther gekühltes Rohr eingeführt und nach dem Zuschmelzen des Rohres auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten 1.4 g (82 % d. Th.) α -Formnaphthalid, Schmp. 136° (Liebermann, Jacobson⁷⁾: 137°). Bei einem zweiten Versuch ließen wir, ebenfalls im Rohr, 3 g Äthylalkohol und 2 g Formylfluorid aufeinander einwirken. Das Einfüllen in das Rohr wurde bei -30° vorgenommen; nach dem Zuschmelzen wurde 3 Stdn. bei $15-20^{\circ}$ aufbewahrt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde über Calciumchlorid destilliert. Ausbeute 3 g Äthylacetat.

74. Kurt Alder und Gerhard Stein:
Zur Konstitution der Polymeren des Cyclopentadiens. Bemerkung
zu der gleichnamigen Mitteilung von J. Pirsch.

(Eingegangen am 19. Januar 1934.)

In mehreren Abhandlungen dieser „Berichte“ hat J. Pirsch¹⁾ gezeigt, daß Verbindungen bicyclischer Struktur, deren räumlicher Bau sich der Kugelform nähert, vor solchen mit flacheren Formen durch eine besonders hohe molekulare Depressionskonstante ausgezeichnet sind. Unter dem Titel „Konstitutions-Ermittlung durch Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung“ versucht Pirsch nun im Januar-Heft der „Berichte“²⁾, diese Gesetzmäßigkeit zu Konstitutions- und Konfigurations-Bestimmungen in der Reihe des Di- und Tri-cyclopentadiens auszuwerten.

Bekanntlich standen für das Di-cyclopentadien lange Zeit die beiden Strukturen I und II zur Diskussion. Man überzeugt sich am Modell leicht, daß nicht nur II, sondern — wie Pirsch selbst erwähnt — auch I in stereo-

⁷⁾ A. **211**, 42 [1882].

¹⁾ B. **65**, 1227, 1839 [1932], **66**, 349, 815, 1694 [1933].

²⁾ B. **67**, 101 [1934].