

## 125. Georg Oláh, Stefan Kuhn und Stefan Beke: Darstellung und Untersuchung organischer Fluorverbindungen XX<sup>1)</sup>. Darstellung von Säurefluoriden\*)

[Aus dem Chemischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest]

(Eingegangen am 18. Oktober 1955)

In Abwandlung des Verfahrens von A. N. Nesmejanow und E. J. Kahn zur Darstellung von Formyl- und Acetylfluorid wurde durch Verwendung von  $\text{KHF}_2$  als Fluorierungsmittel eine allgemeine Darstellungsmethode der Säurefluoride ausgearbeitet.

Die Darstellung von Säurefluoriden, für welche in der Literatur eine Reihe von Methoden beschrieben ist<sup>2-22)</sup>, wurde von uns eingehend studiert. In Abwandlung des Verfahrens von A. N. Nesmejanow und E. J. Kahn<sup>14)</sup> zur Darstellung von Formyl- und Acetylfluorid, welche wasserfreie Ameisen- bzw. Essigsäure mit Benzoylchlorid und Kaliumfluorid umsetzten, konnten wir durch Verwendung von Kaliumhydrogenfluorid die Fluoride der Fettsäuren mit 1-6 C-Atomen in guter Ausbeute gewinnen.

Zur Herstellung der Fluoride der Carbonsäuren mit mehr als 6 C-Atomen und derjenigen von halogenierten Säuren erwies sich als zweckmäßig, statt von den entsprechenden Fettsäuren von den Säurechloriden auszugehen.

<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: G. Oláh u. S. Kuhn, *Acta chim. hung.*, im Druck.

\*) Teilweise vorgetragen auf dem XIV. Kongreß der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie am 22. Juli 1955 in Zürich.

<sup>2)</sup> *Ann. Chem. Pharmac.* **126**, 58 [1863].      <sup>3)</sup> *C.* **1936** II, 3297.

<sup>4)</sup> M. Meslans, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **114**, 1020 [1892]; *Ann. Chimie* [7] **1**, 406 [1894].

<sup>5)</sup> A. Colson, *Bull. Soc. chim. France* [3] **17**, 59 [1897]; *Ann. Chimie* [7] **12**, 255 [1897].

<sup>6)</sup> K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, *Z. physik. Chem., Abt. A* **164**, 201 [1933].

<sup>7)</sup> K. Fredenhagen, *Z. physik. Chem., Abt. A* **164**, 176 [1933].

<sup>8)</sup> W. Klatt, *Z. anorg. Chem.* **222**, 289 [1935].

<sup>9)</sup> *J. applied Chem. [U.S.S.R.]* **14**, 816 [1941]; *C. A.* **37**, 1990 [1943]; *J. allg. Chem. [U.S.S.R.]* **11**, 1135 [1941]; *C. A.* **37**, 2716 [1943]; *J. allg. Chem. [U.S.S.R.]* **15**, 915 [1945]; *C. A.* **40**, 6443 [1946].

<sup>10)</sup> B. C. Saunders u. G. J. Stacey, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 1778.

<sup>11)</sup> K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, *Z. physik. Chem., Abt. A* **146**, 245 [1930].

<sup>12)</sup> W. Eschenbach, *Dtsch. Reichs-Pat.* 638441; *C.* **1937** I, 2024.

<sup>13)</sup> W. Traube u. A. Krahmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **52**, 1293 [1919].

<sup>14)</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* **67**, 370 [1934].

<sup>15)</sup> A. I. Mashentsev, *J. allg. Chem. [U.S.S.R.]* **16**, 203 [1946]; *C. A.* **41**, 706 [1947].

<sup>16)</sup> A. I. Mashentsev, *J. applied Chem. [U.S.S.R.]* **20**, 854 [1947]; *C. A.* **42**, 5418 [1948].      <sup>17)</sup> N. O. Calloway, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1474 [1937].

<sup>18)</sup> M. Meslans, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **114**, 1020 [1892].

<sup>19)</sup> A. T. Dann, W. Davies, A. N. Hambly, R. E. Paul u. G. S. C. Semmens, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 15.

<sup>20)</sup> H. C. Gaswami u. P. B. Sarkar, *J. Indian chem. Soc.* **10**, 537 [1933]; *C.* **1934** I, 689.

<sup>21)</sup> E. Gryszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzyński u. J. Wnuk, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **66**, 422 [1947].

<sup>22)</sup> S. A. Vosnesenski, *J. allg. Chem. [U.S.S.R.]* **9**, 2148 [1939]; *C. A.* **34**, 4053 [1940].

Kaliumhydrogenfluorid wurde schon von A. Borodine<sup>2)</sup> und von C.-L. Tseng und S. W. Mai<sup>3)</sup> zur Darstellung von Benzoylfluorid angewendet. Auch untersuchte A. I. Mashentsev<sup>4)</sup> die Darstellung von Acetylfluorid durch die Reaktion von Acetanhydrid mit  $\text{KHF}_2$ . Sein Ersatz durch das im Reaktionsmedium wesentlich schlechter lösliche Natriumhydrogenfluorid ist nicht zu empfehlen.

Die mit Hilfe unseres Verfahrens dargestellten Säurefluoride mit Angabe der Siedepunkte, der analytischen Daten und der Ausbeuten sind in der Tafel angeführt.

Übersicht über die dargestellten Säurefluoride

Verbindungen	Sdp. °C	Laugen- äquivalent		Fluor- gehalt		Aus- beute %
		ber.	gef.	ber.	gef.	
Formylfluorid*) . . . . .	-29	24	24.1	37.5	36.6	35.4
Acetylfluorid*) . . . . .	20	31	30.4	30.6	30.4	81.6
Propionylfluorid*) . . . . .	42-44	38	37.8	25.0	24.7	81.0
Buttersäurefluorid*) . . . . .	69-70	45	44.9	21.1	20.8	80.0
Isobuttersäurefluorid . . . . .	61-62	45	44.8	21.1	20.9	79.5
Valeriansäurefluorid*) . . . . .	89-91	52	52.0	18.3	18.1	66.5
Isovaleriansäurefluorid . . . . .	80-81	52	51.8	18.3	18.0	64.5
Capronsäurefluorid . . . . .	121-123	59.1	58.9	16.1	15.8	67.0
Önanssäurefluorid . . . . .	38-40/15 Torr	66.1	65.8	14.4	14.2	69.0
Caprylsäurefluorid . . . . .	65-67/17 Torr	73.1	73.0	13.0	12.7	66.0
Pelargonsäurefluorid . . . . .	78-80/14 Torr	80.1	79.9	11.8	11.8	66.0
Caprinsäurefluorid . . . . .	95-96/15 Torr	87.1	87.0	10.9	10.6	62.0
Fluoracetylfluorid*) . . . . .	53-55	40	40.1	47.5	46.9	73.0
Trifluoracetylfluorid*) . . . . .	-57 bis -58	58	56.7	65.5	63.8	25.5
Chloracetylfluorid*) . . . . .	77-79	48.2	48.1	19.6	19.5	60.5
Dichloracetylfluorid . . . . .	84-85	65.5	65.0	14.5	14.1	56.5
Trichloracetylfluorid*) . . . . .	66-67	82.7	83.6	11.4	11.2	84.5
Bromacetylfluorid . . . . .	103-105	70.5	72.0	13.5	13.3	60.0
Jodacetylfluorid . . . . .	38/25 Torr	83	91.2	10.1	9.6	8.7
Phenylacetylfluorid*) . . . . .	80/13 Torr	69	68.8	13.8	13.6	61.0
Äthoxalylfluorid . . . . .	107-108	60	59.4	15.8	15.4	63.5

\*) In der Literatur schon beschrieben.

### Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen führten wir in einem dreihalsigen, mit eingeschliffenem Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben durch. Die niedrig siedenden Säurefluoride wurden von der Spitze des Rückflußkühlers durch einen Gasableiter zuerst durch eine mit Salz-Eisgemisch gekühlte Vorlage geleitet, um mitgeführtes Benzoylchlorid zu beseitigen; dann wurden sie in einem mit Trockeneis-Aceton gekühlten Auffanggefäß kondensiert. Die höher siedenden Fluoride wurden nach Beendigung der Reaktion durch Destillation vom nicht umgesetzten Säurechlorid und Benzoylchlorid abgetrennt. Die Säurefluoride wurden durch zweimalige Fraktionierung in einer Widmer-Kolonne gereinigt.

Die Bestimmung der Laugenäquivalente wurde nach der Methode von A. N. Nesmejanow und E. J. Kahn<sup>14)</sup>, diejenige des Fluors nach R. H. Kimball und L. E. Tufts<sup>23)</sup> durchgeführt.

a) Darstellung von Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Buttersäure-, Isobuttersäure-, Valeriansäure-, Isovaleriansäure- und Capronsäurefluorid: Zu 1 Mol wasserfreier Fettsäure gaben wir 60 g (0.77 Mol) trockenes  $\text{KHF}_2$ , währenddessen keine

<sup>23)</sup> Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 19, 150 [1947].

Erwärmung festgestellt wurde. Dann ließen wir 116 cem (141 g) Benzoylchlorid (1 Mol) zufließen und erwärmten langsam auf dem Wasserbad. Nach 1 Stde. war das entwickelte Säurefluorid abdestilliert. Alsdann wurde das Fluorid zweimal fraktioniert.

b) Darstellung von Fluoracetyl-, Trifluoracetyl-, Chloracetyl-, Dichloracetyl-, Trichloracetyl-, Bromacetyl-, Jodacetyl-, Phenylacetyl-, Äthoxalyl-, Önanthsäure-, Caprylsäure-, Pelargonsäure- und Caprinsäurefluorid: 1 Mol Säurechlorid ließen wir mit 60 g (0.77 Mol) trockenem  $\text{KHF}_2$  reagieren, und zwar bei Fluoracetyl-, Trifluoracetyl-, Chloracetyl-, Dichloracetyl-, Trichloracetyl-, Bromacetylfluorid 1 Stde. auf dem Wasserbad, bei Önanthsäurefluorid 1 Stde. bei  $110^\circ$ , bei Caprylsäurefluorid 1 Stde. bei  $130^\circ$ , bei Pelargon- und Caprinsäurefluorid 2 Stdn. bei  $160\text{--}170^\circ$ , bei Phenylacetylfluorid 1.5 Stdn. bei  $110\text{--}120^\circ$  und bei Äthoxalylfluorid 1 Stde. bei  $120\text{--}125^\circ$ . Aufgearbeitet wurde wie unter a) beschrieben. Die Einzelheiten finden sich in der Tafel.

## 126. Georg Oláh und Stefan Kuhn: Darstellung und Untersuchung organischer Fluorverbindungen XXI<sup>1)</sup>. Darstellung von Fluoracetaldehyd und aliphatischen Fluormethylketonen

[Aus dem Chemischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest]

(Eingegangen am 18. Oktober 1955)

In Abwandlung der Methode von M. Nierenstein wurden Fluoracetaldehyd und eine Reihe aliphatischer Fluormethylketone durch Umsetzung von Säurefluoriden mit Diazomethan dargestellt.

Mit der Herstellung des Fluoracetaldehyd-hydrats durch Spaltung des Glycerin- $\alpha$ -fluorhydrins bzw. Epifluorhydrins mit Perjodsäure und Bleitetraacetat haben wir uns schon früher beschäftigt<sup>2)</sup>. Der Fluoracetaldehyd konnte jedoch nur als Monohydrat gewonnen werden; bei dem Versuch der Dehydratisierung trat Polymerisation ein, und es gelang nicht, daneben noch einheitliche Produkte zu fassen.

Von Fluormethylketonen wurde bisher nur die Darstellung von Mono-fluor-aceton und  $\omega$ -Fluor-acetophenon versucht.

Ch. P. Ray, Ch. H. Goswami und Ch. A. Ray<sup>3)</sup> wandten ihre Thalliumfluorid-Halogenaustauschmethode auf die entsprechenden Bromketone an. Später haben E. Gryskiewicz-Trochimowski, A. Spozryński, und J. Wnuk<sup>4)</sup>  $\omega$ -Fluor-acetophenon durch Umsetzung von Benzol mit Fluoracetylchlorid nach Friedel-Crafts dargestellt. Die Eigenschaften ihres Reinproduktes stimmten aber nicht mit dem von Ray beschriebenen überein, wahrscheinlich weil letzteres noch  $\omega$ -Brom-acetophenon enthält.

Ähnliches stellten W. E. Truce und B. H. Sack sowie F. Bergmann und A. Kalmus<sup>5)</sup> fest.

Nach dem Verfahren von M. Nierenstein und Mitarbb.<sup>6)</sup> kann man Chlormethylketone durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit

<sup>1)</sup> XX. Mitteil.: G. Oláh, S. Kuhn u. S. Beke, Chem. Ber. 89, 862 [1956], vorstehend.

<sup>2)</sup> G. Oláh u. A. Pavláth, Acta. chim. hung. 3, 431 [1953].

<sup>3)</sup> C. 1953 II, 684. <sup>4)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 66, 419 [1947].

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 70, 3959 [1948]; 76, 4137 [1954].

<sup>6)</sup> H. H. Lewis, M. Nierenstein u. E. M. Rich, J. Amer. chem. Soc. 47, 1728 [1925]; T. Malkin u. M. Nierenstein, ebenda 52, 1504 [1930]; M. Nierenstein, J. chem. Soc. [London] 117, 1153 [1920]; M. Nierenstein, D. G. Wang u. J. C. Warr, J. Amer. chem. Soc. 46, 2554 [1924]; A. I. M. Kahil u. M. Nierenstein, ebenda 46, 2557 [1924]; R. T. Dale u. M. Nierenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1026 [1927]; M. Nierenstein, Nature [London] 121, 940 [1928].