

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 KHF_2 reagieren, und zwar bei Fluoracetyl-, Trifluoracetyl-, Chloracetyl-, Dichloracetyl-, Trichloracetyl-, Bromacetylfluorid 1 Stde. auf dem Wasserbad, bei Önanthsäurefluorid 1 Stde. bei 110° , bei Caprylsäurefluorid 1 Stde. bei 130° , 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 XXI¹⁾. 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- α -fluorhydrins bzw. Epifluorhydrins mit Perjodsäure und Bleitetraacetat haben wir uns schon früher beschäftigt²⁾. 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 ω -Fluor-acetophenon versucht.

Ch. P. Ray, Ch. H. Goswami und Ch. A. Ray³⁾ wandten ihre Thalliumfluorid-Halogenaustauschmethode auf die entsprechenden Bromketone an. Später haben E. Gryskiewicz-Trochimowski, A. Spozryński, und J. Wnuk⁴⁾ ω -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 ω -Brom-acetophenon enthält.

Ähnliches stellten W. E. Truce und B. H. Sack sowie F. Bergmann und A. Kalmus⁵⁾ fest.

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

¹⁾ XX. Mittel.: G. Oláh, S. Kuhn u. S. Beke, Chem. Ber. 89, 862 [1956], vorstehend.

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

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

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

⁶⁾ 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. Kahl u. M. Nierenstein, ebenda 46, 2557 [1924]; R. T. Dale u. M. Nierenstein, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1026 [1927]; M. Nierenstein, Nature [London] 121, 940 [1928].

Diazomethan und Zersetzung der gebildeten Diazoketone mit Chlorwasserstoff herstellen.

Diese Methode eignet sich vor allem zur Herstellung von aliphatischen Chlormethylketonen. W. Bradley und R. Robinson⁷⁾ sowie W. Bradley und G. Schwarzenbach⁸⁾ wiesen neben anderen Autoren darauf hin, daß die Chlormethylketon-Bildung bei aromatischen Säurechloriden ausbleibt und hauptsächlich Diazoketone entstehen.

Zur Gewinnung der auf anderem Wege bisher in reinem Zustand nur umständlich herstellbaren Fluormethylketone setzten wir analog zur Nierensteinschen Methode Säurefluoride mit Diazomethan um. Die Verschiebung der Reaktion in Richtung der Fluormethylketon-Bildung erreichten wir durch Zugabe von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure zu der ätherischen Lösung des Diazoketons.



Auf diese Weise konnte eine Reihe aliphatischer Fluormethylketone dargestellt werden (siehe die Tafel). Formylfluorid lieferte freien Fluoracetaldehyd, der bisher auf anderem Wege noch nicht darstellbar war.

Übersicht über die dargestellten Fluorverbindungen

	Sdp. °C	n_D^{20}	Dinitrophenylhydrazon			
			Schmp. °C	N %		Ausbeute %
				gef.	ber.	
Fluoracetaldehyd ...	19–23		141–143	23.03	23.14	24.5
Fluoraceton	77–79		119–120	21.41	21.87	84
1-Fluor-3-chlor- acetone	55/20 Torr	1.4277	117–119	19.6	19.4	31.8
Fluormethyl- äthylketon	111–112	1.3578	128–130	20.36	20.74	36
Fluormethyl- propylketon	42–45/20 „	1.4260	134–136	19.37	19.7	45
Fluormethyl- butylketon	70/16 „	1.4029	141–143	18.67	18.82	32

Beschreibung der Versuche

Fluoracetaldehyd: Zu einer 40-proz. Ätherlösung von 3.1 g (0.074 Mol) Diazomethan gaben wir unter Schütteln 5 g (0.102 Mol) Formylfluorid. Die gelbe Farbe der Lösung verschwand unter starker Gasentwicklung. Nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Fluorwasserstoff ließen wir die Mischung eine Nacht hindurch stehen. Zwecks Entfernung des überschüss. Fluorwasserstoffs wurden 1.5 g Natriumfluorid zugefügt und weitere 24 Stdn. stehengelassen. Nach Filtrieren destillierten wir dann den entstandenen Fluoracetaldehyd durch eine Mikrokolonne ab. Bei 19–23° gingen 1.1 g Fluoracetaldehyd über (Ausb., auf Diazomethan ber., 24.5% d. Th.). Zur Identifizierung wurde das 2.4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt (s. die Tafel).

Fluoraceton: Zu einer 5-proz. Ätherlösung von 1.2 g (0.0285 Mol) Diazomethan gaben wir unter Schütteln 3 g (0.048 Mol) Acetylfluorid. Die gelbe Farbe des Diazomethans verschwand unter Gasentwicklung. Nach einigen Minuten wurden 0.5 g wasserfreier Fluorwasserstoff zugesetzt und wie vorher aufgearbeitet.

1-Fluor-3-chlor-aceton, Fluormethyl-äthylketon, Fluormethyl-propylketon, Fluormethyl-butylketon wurden, wie beschrieben, aus 0.15 Mol des Säurefluorids, 4.7 g (0.11 Mol) Diazomethan und 1 g wasserfreiem Fluorwasserstoff bereitet.

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1928, 1310.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1928, 2904.