

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

5. Die Einführung von Fluor in organische Körper*)

Von Dozent Dr. WILHELM BOCKEMÜLLER, Chemisches Institut der Universität Würzburg

Im Laufe der letzten Jahre erlangten organische Fluorverbindungen eine stetig wachsende technische Bedeutung. Die Chemie der organischen Fluorverbindungen ist jedoch — im Gegensatz zur Chemie der übrigen Organohalogenverbindungen — noch recht lückenhaft; diese Tatsache findet ihre Erklärung wohl in dem Umstand, daß einerseits die Methoden zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen oft besondere apparative Aufwendungen nötig machen, andererseits gelingt diese Einführung von Fluor meist nicht auf so einfachem Wege wie etwa die Einführung von Chlor oder Brom.

Das Arbeiten mit elementarem Fluor und mit Fluorwasserstoff bedingt manche Vorsichtsmaßregel. Obwohl elementares Fluor auf den menschlichen Organismus sicher giftig wirkt, droht hier die Gefahr weniger von der Seite der Vergiftung, da der (etwas an Stickoxyde erinnernde) Geruch den Experimentator warnt. Viel störender ist die Tatsache, daß Mischungen von Fluor mit organischen Gasen und Dämpfen oft mit großer Gewalt explodieren. Aus diesem Grunde muß beim Umsatz von Fluor mit flüssigen organischen Verbindungen dafür gesorgt werden, daß sich im Reaktionsgefäß kein großes geschlossenes Volumen an fluorhaltiger Gasphase bilden kann. Dies läßt sich durch feine Verteilung des eintretenden Fluorstroms in der stark gerührten Reaktionslösung oder durch Anwendung passend gebauter Reaktionsgefäße erreichen¹⁾. Wenn das Fluor mit gasförmigen Stoffen umgesetzt werden soll, dann läßt sich die Explosion bzw. völlige Verbrennung der organischen Substanz nach dem Vorschlag von *Fredenhagen*²⁾ dadurch vermeiden, daß man die Reaktionszone in einen mit Kupferdrahtnetz erfüllten Raum verlegt.

Eine häufige Quelle von Unfällen ist der Fluorwasserstoff. Bereits der Dampf der heißen 40%igen Fluorwasserstoffsäure ruft nach relativ kurzer Einwirkung unter den Fingernägeln nahezu unerträgliche Schmerzen hervor. Eine Warnwirkung erfolgt hier nicht, da sich die Schmerzen erst mehrere Stunden nach der Einwirkung des Dampfes einstellen. Konzentrierte (80%) und wasserfreie Flußsäure zerstören die Haut sofort beim Auftreffen. Bei diesen Verätzungen führt das Fluorion zu oft tiefgreifenden Nekrosen des Gewebes, welche nur langsam ausheilen. Als Gegenmittel wird rasches Abspülen der betroffenen Stellen mit Ätzkalksuspension und Auflegen eines feuchten Dauerverbandes von Glycerin-Magnesiumoxyd-Paste empfohlen³⁾; auch Mg-Stearat-Salbe hat sich bewährt. Einspritzungen einer 10%igen Calciumgluconat-Lactobionat-Lösung („Calcium Sandoz“) unterdrücken die schmerzhaften Nekrosenbildung und beschleunigen den Heilprozeß⁴⁾.

Als Gefäßmaterial haben sich beim präparativen Arbeiten mit elementarem Fluor Magnesium, Kupfer und Monelmetall bewährt⁵⁾. Nickel ist sogar bis 750° gegen Fluor praktisch beständig, da sich das Metall mit einer schützenden Fluoridhaut bedeckt⁶⁾; gelegentlich wird auch Glas verwendet. In diesem Zusammenhang ist ein I. G.-Patent⁷⁾ von Interesse, wonach die Herstellung und Lagerung von Verbindungen wie BrF_3 , BrF_5 oder ClF_3 vorteilhaft in Gefäßen aus Fe, Co, Ni und Legierungen dieser Metalle oder V2A-Stahl geschieht. Diese Materialien werden auch bei erhöhter Temperatur (bis 127°) nicht angegriffen. Bei Verwendung von hochprozentigem und wasserfreiem Fluorwasserstoff kommt als Gefäßmaterial Kupfer, Nickel oder Monelmetall in Frage; auch Duraluminium wird gelegentlich erwähnt⁷⁾. Umsetzungen von Fluorwasserstoff bei erhöhter Temperatur werden in Autoklaven aus Kupfer⁸⁾, Alleghenymetall mit Nickelauskleidung⁹⁾ durchgeführt. Für den Aufbau technischer Apparate, welche bei höherer Temperatur der Einwirkung von HF und anderen Fluoriden sowie von Salzsäure ausgesetzt sind, wird in einem Patent¹⁰⁾ Chromnickelstahl

erwähnt. Wenn außer Fluorwasserstoff noch andere Mineralsäuren im Reaktionsgeschehen auftreten, dann empfiehlt es sich bei Forschungsarbeiten, Plattingefäße bzw. mit Platin ausgekleidete Druckgefäße zu verwenden. Der von der chemischen Industrie erzielte Fortschritt in der Herstellung und Handhabung anorganischer Fluorverbindungen wird sich sicher in der wissenschaftlichen Forschung fruchtbar auswirken, nachdem jetzt nicht nur wasserfreier Fluorwasserstoff, sondern bereits auch elementares Fluor¹¹⁾ in Druckflaschen erhältlich ist.

Die Anlagerung von elementarem Fluor an die Kohlenstoffdoppelbindung ist prinzipiell möglich¹²⁾. Da die bei diesem Umsatz frei werdende Energie die Spaltungsarbeit einer C—C-Bindung wesentlich übersteigt, kann eine Reaktion wie die Anlagerung von Fluor an Äthylen nicht im Zweierstoß erfolgen, da die C—C-Bindung des Äthylenfluorids in diesem Falle zerreißen müßte. Wenn jedoch die Reaktion in Lösung erfolgt oder als Wandreaktion durchgeführt wird, dann wird die Reaktionswärme abgeführt, und es lagern sich 2 Atome Fluor an die Doppelbindung an. So wurde bei 0° in CCl_4 -Lösung¹³⁾ sowie bei -78° in CF_2Cl_2 -Lösung aus Tetrachloräthylen mit Fluor¹⁴⁾ das sym. Difluor-tetrachlor-äthan erhalten^{12, 15)}; die in der Gasphase am Kupferdrahtnetzkontakt durchgeführte Fluorierung von C_2Cl_4 ergab neben anderen Produkten gleichfalls $\text{FC}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$ ¹⁶⁾. Auch an wasserstoffhaltige Olefine läßt sich Fluor anlagern. Naturgemäß wird die Ausbeute an Fluoradditionsprodukt durch die konkurrierende Substitutionsreaktion vermindert, jedoch erfolgt die Addition von F_2 an die C—C-Doppelbindung in verdünnter CCl_4 -Lösung im allgemeinen rascher als die Substitution, so daß die Reaktion präparativ durchführbar ist¹⁷⁾. Aus Hexadecen entsteht so 1,2-Difluor-hexadecan, Crotonsäure gibt infolge cis- und trans-Anlagerung des Halogens zwei stereoisomere α , β -Difluor-buttersäuren, Ölsäure und Elaidinsäure führen zu den entsprechenden 9,10-Difluor-stearinsäuren¹²⁾. Beim Umsatz von Olefinen in CCl_4 -Lösung wird bei 0° das Lösungsmittel langsam vom Fluor angegriffen. Das verdrängte Chlor addiert sich — vielleicht als ClF — an die Olefine, wie die Bildung von $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$ aus C_2Cl_4 und F_2 zeigt^{18, 19)}. Bei der Addition von Fluor an Olefine tritt noch eine merkwürdige Nebenreaktion auf. Es bilden sich nämlich Körper mit der doppelten Kohlenstoffatomzahl, zwei Olefine verbinden sich unter Ausbildung einer neuen C—C-Bindung, und die Enden dieses Systems werden durch zwei Fluoratomte abgesättigt. So geht bei der Fluorierung des Tetrachlor-äthylens etwa $1/5$ des Ausgangsmaterials in 1,4-Difluor-octachlor-butan über¹⁸⁾, eine Reaktion, die neuerdings wieder bestätigt wurde¹⁹⁾. Auch aus Crotonsäure wurde ein analoges Dimerisationsprodukt neben höhermolekularen Stoffen erhalten¹⁸⁾.

In manchen Fällen läßt sich die Anwendung von elementarem Fluor bei der Absättigung von Olefinen mit F_2 umgehen. Verbindungen, wie PbF_4 ²⁰⁾ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{JF}_2$ ²¹⁾, welche aus Bleitetraacetat bzw. Jodosobenzol mit Fluorwasserstoff entstehen, lagern an besonders additionsfreundige C—C-Doppelbindungen (wie etwa im α , α -Diphenyl-äthylen) zwei Atome Fluor an. Der Umsatz von Tollyjodidfluorid mit Anthracen liefert in bescheidener Ausbeute 9-Fluor-anthracen, welches wohl über das 9,10-Anthracen-difluorid entstanden ist²²⁾. Beim Umsatz der Aryljodidfluoride mit Olefinen ist die Anwesenheit von wenig HF oder SiF_4 erforderlich²³⁾.

Fluorsubstitutionsprodukte von aromatischen Verbindungen können nicht durch Umsatz von Fluor mit diesen Stoffen

*) Der vorhergehende Beitrag dieser Reihe ist erschienen diese Ztschr. 53, 384 [1940]. 4. Brockmann, „Die chromatographische Adsorption“.

1) Vgl. die Monographie: W. Bockemüller: Organische Fluorverbindungen. Verlag Enke, Stuttgart 1936; W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].

2) K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 928 [1934]; J. D. Calfee u. L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 59, 2072 [1937].

3) K. Fredenhagen u. H. Fredenhagen, diese Ztschr. 52, 189 [1939].

4) Zur Materialfrage vgl. Ruff: Die Chemie des Fluors. Verlag Springer, Berlin 1920. — Bockemüller: Organische Fluorverbindungen. Verlag Enke, Stuttgart 1936.

5) H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 242, 406 [1939].

6) Franz. Pat. 808855; Chem. Ztbl. 1937 I, 1501.

7) A. v. Große u. C. B. Linn, J. org. Chemistry 3, 26 [1938].

8) J. H. Simons, D. I. Randall u. S. Archer, J. Amer. chem. Soc. 61, 1795 [1939].

9) Vgl. Fußnote 7; Allegheny-Metall ist ein Chromnickelstahl mit 17–20%Cr und 7 bis 10%Ni. 10) Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 2058453; Chem. Ztbl. 1937 I, 3714.

11) Vgl. H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 242, 406 [1939].

12) W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].

13) F_2 - OCl_4 -Gemischungen sind explosiv und zünden gelegentlich spontan. Vgl. O. Ruff, R. Keim, Z. anorg. allg. Chem. 201, 245 [1931]. Weitere Lösungsmittel: HF, Fluorsulfonsäure, fluorierte Kohlenwasserstoffe sowie deren Chlor-fluor-Derivate: Amer. Pat. 2013030; Chem. Ztbl. 1936 I, 2629; Amer. Pat. 2013035; Chem. Ztbl. 1936 I, 2629.

14) Für die Herstellung von Fluor vgl. die Zusammenstellung in Bockemüller, Organische Fluorverbindungen. Ferner A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. 60, 96 [1938]; W. T. Miller u. L. A. Bigelow, ebenda 58, 1585 [1936]. 15) W. T. Miller, ebenda 62, 341 [1940].

16) W. T. Miller, J. D. Calfee u. L. A. Bigelow, ebenda 59, 198 [1937].

17) I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 786123; Chem. Ztbl. 1935 II, 3829.

18) W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].

19) W. T. Miller, J. Amer. chem. Soc. 62, 341 [1940].

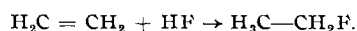
20) O. Dimroth u. W. Bockemüller, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 516 [1931].

21) W. Bockemüller, ebenda 64, 522 [1931].

22) B. S. Garvey, L. F. Hulley u. C. T. H. Allen, J. Amer. chem. Soc. 59, 1827 [1937].

dargestellt werden¹⁸⁾. Wenn überhaupt definierbare Reaktionsprodukte erhalten werden, dann sind diese durch Addition von Fluor an den aromatischen Ring entstanden, wie z. B. $C_6Cl_4F_4$ und $C_6Cl_5F_3$ aus Hexachlorbenzol und Fluor²³⁾; im übrigen bilden sich bei der Einwirkung von Fluor auf aromatische Verbindungen hochmolekulare, z. T. fluorhaltige amorphe Stoffe. Diese Reaktionsrichtung ist auch beim Umsatz von PbF_4 und $ArJF_2$ mit aromatischen Verbindungen (wenn überhaupt eine Reaktion eintritt) vorherrschend. In wenigen Fällen wurden definierte Substitutionsprodukte, wie z. B. p-Fluor-dimethylanilin²¹⁾ oder Fluorbenzanthron²²⁾, beim Arbeiten mit Aryljodidfluorid erhalten.

Die Anlagerung von HF an die C—C-Doppelbindung läßt sich präparativ in manchen Fällen mit erstaunlicher Leichtigkeit durchführen. Obwohl die Tendenz zur Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine vom Jodwasserstoff zum Chlorwasserstoff abnimmt, lagert sich HF an Äthylen, Propylen und Cyclohexen leicht an:



Die Reaktion, welche keines Katalysators bedarf, verläuft mit wasserfreier Flußsäure beim Äthylen²⁴⁾ am besten in der Wärme (90°); die Homologen des Äthylens werden am besten bei 0° oder bei noch tieferen Temperaturen mit HF umgesetzt, da bei zu hoher Temperatur als Konkurrenzreaktion die Polymerisation der Olefine zu stark in Erscheinung tritt. Aus Propylen und HF bildet sich in Analogie zur Anlagerung der übrigen Halogenwasserstoffe i-Propylfluorid. Auch der Cyclopropanring wird durch HF bei 25° aufgesprengt, wobei n-Propylfluorid (neben wenig i-Propylfluorid) entsteht. Aus Olefin-carbonsäuren bilden sich in gleicher Weise durch Anlagerung von HF, welche in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung bei 10° oder ganz gelinder Wärme vorgenommen wurde, die entsprechenden fluorhaltigen Fettsäuren²⁵⁾. So wurde z. B. aus Undecylensäure oder Ölsäure Monofluorundecylsäure bzw. Monofluorstearinsäure erhalten. Beim Umsatz des Oleylalkohols mit HF bleibt die Hydroxylgruppe intakt, und es entsteht Fluorstearinalkohol²⁶⁾. Allylalkohol löst sich mit roter Farbe in wasserfreiem Fluorwasserstoff, eine Anlagerung des HF an die Doppelbindung wurde hier nicht beobachtet²⁶⁾.

Herstellung von Äthylfluorid²⁷⁾: Zu 200 g HF, die in einem auf 90° erwärmten Autoklaven (Allegheymetall mit Nickelauskleidung) gerührt werden, läßt man im Verlauf von 4 h 85 g Äthylen zuströmen. Die Reaktion verläuft anfangs deutlich exotherm. Zur Beendigung des Umsatzes wird noch 1 h bei der gleichen Temperatur weitergerührt. Anschließend kondensiert man den Autoklaveninhalt bei —70 bis —80° in einem Kupfergefäß über fein gestoßenem Eis. Beim Erwärmen dieser Mischung auf Zimmertemperatur siedet das Äthylfluorid ab, während der Fluorwasserstoff in der wäßrigen Phase verbleibt. Das entweichende Äthylfluorid wird nach dem Passieren eines mit Natronkalk gefüllten Rohres in einem auf —78° gekühlten Glasgefäß kondensiert. Das mit einer Reinheit von 95% anfallende Rohprodukt ergibt bei der Fraktionierung 81% d. Th. (auf C_2H_4 bezogen) reines Äthylfluorid vom Kp. —37,7°. Iso-propylfluorid, Kp. —10,1°, entsteht in analoger Weise beim Umsatz von HF mit Propylen. Temperatur: 0°, Reaktionsdauer 5 h, Molverhältnis $HF:C_3H_6 = 1,08$, Ausbeute 61%. Cyclohexylfluorid: In einem Kupfergefäß, welches zweckmäßig durch eine mit Rührer, Zuflußrohr und Gasableitungsrohr versehene Kappe verschlossen ist, werden 200 g HF (wasserfrei) unter Außenkühlung bei —35° im Verlauf von 1 1/4 h mit 400 g Cyclohexen unter starkem Rühren tropfenweise versetzt; anschließend wird das Ganze auf Eis gegossen²⁷⁾ (Kupferbecher). Nach dem Entmischen der beiden Flüssigkeiten kann die oben schwimmende Schicht von Cyclohexylfluorid teilweise dekantiert werden, der Rest wird durch rasches Arbeiten im Scheidetrichter abgetrennt. Die mit Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Substanz muß im Vacuum destilliert werden, Kp. 71—71,4° bei 300 mm, Ausbeute 80% (auf C_6H_{10} bezogen).

Der Umsatz von HF (200 g) mit Cyclohexen (740 g) ergibt bei einer Arbeitstemperatur von +10° und gleicher Reaktionsdauer eine Cyclohexylfluorid Ausbeute von 54% d. Th.

Es ist bis heute noch unbekannt, wo die Grenzen der Anwendbarkeit dieser schönen Methode liegen. Sie dürften einerseits durch die Tatsache gegeben sein, daß manche Olefine

nach den Angaben der Literatur durch wasserfreien Fluorwasserstoff in fluorfreie Hochpolymere umgewandelt werden, wie z. B. Amylen, Styrol, Inden, Butadien²⁸⁾; andererseits gibt es Äthylenderivate, wie z. B. die Zimtsäure, welche durch HF nicht verändert werden²⁹⁾. Versuche, die unerwünschte Polymerisation der Olefine zugunsten der HF-Addition zu unterdrücken oder die Addition bei reaktionsträgen C—C-Doppelbindungen zu erzwingen, sind nicht bekanntgeworden. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß sich aromatische Kohlenwasserstoffe an Olefine unter der Wirkung von HF in oft recht glatter Reaktion anlagern. So gibt Benzol mit Propylen oder Cyclohexen Isopropylbenzol bzw. Cyclohexylbenzol in hoher Ausbeute³⁰⁾.

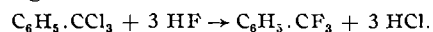
Auch an Acetylen und seine Abkömmlinge läßt sich HF anlagern. Unter der katalytischen Wirkung von Hg^{++} bildet sich aus C_2H_2 und HF das Vinylfluorid, welches noch ein weiteres Molekül HF unter Bildung von 1,1-Difluor-äthan addiert³¹⁾. Diese Umsetzung kann mit wasserfreiem HF oder wäßriger Flußsäure durchgeführt werden. Die Anlagerung von (wasserfreiem) Fluorwasserstoff an die C—C-Dreifachbindung von Homologen des Acetylens erfolgt, wie bei den Olefinen, ohne Katalysator. So bildet sich 9,10-Difluor-stearinsäure beim Einleiten von HF in eine auf 0° — 10° gekühlte Lösung von Stearolsäure in Methylenchlorid³²⁾.

An Keten addiert sich HF ebenso wie die anderen Halogenwasserstoffe und liefert in quantitativer Ausbeute Acetylfluorid³³⁾. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch Cyansäure, gelöst in Äther, bei —78° Fluorwasserstoff addiert und in Carbaminsäure-fluorid $O=C\backslash NH_2$ übergeht³⁴⁾.

Der Austausch von Wasserstoff gegen Fluor nach dem Schema $R-H + F_2 \rightarrow R-F + HF$ ist wohl in nicht-aromatischen Systemen durchführbar³⁵⁾, doch kommt dieser Methode bis heute keine präparative Bedeutung zu.

Der Austausch von Halogenatomen gegen Fluor gelingt nach verschiedenen Methoden und ist eine der wichtigsten Darstellungsweisen für Verbindungen mit aliphatisch gebundenem Fluor. Elementares Fluor verdrängt zwar die übrigen Halogene am Kohlenstoff, doch hat diese Methode, welche beispielsweise beim Tetrachlorkohlenstoff über sämtliche Zwischenglieder bis zum CF_4 durchführbar ist³⁶⁾, keine präparative Bedeutung.

Fluorwasserstoff führt die Gruppe $\text{—}C\text{—}CCl_3$ in $C\text{—}CF_3$ über. Für diesen Umsatz, der ohne Mitwirkung eines Katalysators verläuft, ist das einfachste Beispiel die Reaktion des Methylchloroforms mit HF³⁷⁾, welche bei 150° schrittweise über $H_3C\text{—}CCl_2F$, $H_3C\text{—}CClF_2$ bis zum $H_3C\text{—}CF_3$ unter Bildung von HCl führt. Eine erhebliche technische Bedeutung hat der analoge Umsatz von Benzotrichlorid mit HF³⁸⁾:



Nach dem zitierten Patent wird der Umsatz bei etwa 110° unter Druck durchgeführt. Auch Derivate des Benzotrichlorids lassen sich mit Hilfe von Fluorwasserstoff in die entsprechenden Verbindungen des Benzotrifluorids umwandeln; es zeigt sich, daß zur CCl_3 -Gruppe o- und p-ständige Chloratome die Reaktion nicht stören, außerdem bleiben sie unverändert, m- und p-ständige CCl_3 -Gruppen werden gleichzeitig unter Bildung von $F_3C\text{—}C_6H_4\text{—}CF_3$ umgesetzt, ebenso ist aus Mesitylen schließlich sym. $C_3H_3(CF_3)_3$ zu erhalten. Die Perchlorierung zweier o-ständiger Methylgruppen, wie z. B. im o-Xylol, bleibt bei der Bildung des o-Trichlormethylbenzalchlorids stehen. Beim Umsatz dieser Verbindung mit HF werden sämtliche Chloratome durch Fluor ersetzt³⁹⁾. In diesem vereinzelt stehenden Fall wird also die Gruppe $\text{—}CHCl_2$ durch HF in $\text{—}CHF_2$ übergeführt, eine Reaktion, welche beim Benzalchlorid nicht durchführbar ist, da in diesem Fall harzartige

²⁸⁾ K. Fredenhagen, Z. physik. Chem. A **164**, 176 [1938].

²⁹⁾ W. Klatt, ebenda **222**, 291 [1935].

³⁰⁾ I. H. Simons u. S. Archer, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2952 [1938].

³¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 641878; Chem. Ztbl. **1937** I, 3714.

³²⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 621977; Chem. Ztbl. **1936** I, 1310.

³³⁾ W. Eschenbach, D. R. P. 638441; Chem. Ztbl. **1937** I, 2023; Friedländer **23**, I, 73.

³⁴⁾ M. Linhard u. K. Betz, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 177 [1940].

³⁵⁾ W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. **506**, 20 [1933].

³⁶⁾ O. Ruff u. R. Keim, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 245 [1931].

³⁷⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 670130; Chem. Ztbl. **1936** II, 864; Friedländer **23**, I, 33.

³⁸⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 575593; Chem. Ztbl. **1933** II, 609.

³⁹⁾ Diese Verbindung, welche mit Schwefelsäure zum o-Trifluormethylbenzaldehyd verseift werden kann, läßt sich zu o- $F_3C\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}OF_2$ chlorieren; der erneute Umsatz mit HF gibt dann o- $F_3C\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}OF_2$. I. G. Farbenindustrie A.-G. Brit. Pat. 465885; Chem. Ztbl. **1937** II, 3076.

²³⁾ J. A. Bigelow u. J. H. Pearson, ebenda **56**, 2773 [1934].

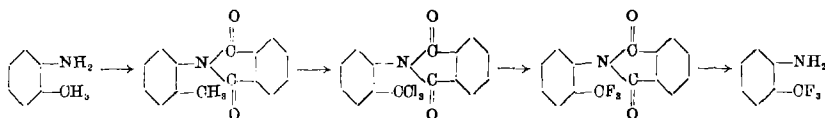
²⁴⁾ A. v. Große u. C. B. Linn, J. org. Chemistry **3**, 26 [1938].

²⁵⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 799432; Chem. Ztbl. **1936** II, 3194.

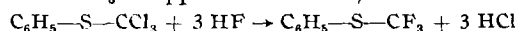
²⁶⁾ W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 225 [1935].

²⁷⁾ Vorsicht! Wasserfreie Flußsäure mischt sich mit Wasser unter heftigem Spritzen. Brille, Gummihandschuhe!

Produkte entstehen. Der Umsatz der CCl_3 -Gruppe mit HF gelingt auch dann, wenn im Benzolkern m- oder (und) p-ständige $-\text{COCl}$ -Gruppen anwesend sind und führt zu den entsprechenden Trifluormethyl-benzolcarbonsäure-fluoriden⁴⁰). Auch die Anwesenheit der Phthalimidogruppe im Molekül des Benzotrichlorids stört den Umsatz mit Fluorwasserstoff nicht, und es kann somit das o-Toluidin auf folgendem Wege⁴¹) in das o-Trifluormethyl-anilin umgewandelt werden:



Auch wenn die CCl_3 -Gruppe an Schwefel gebunden ist, wie im Trichlormethyl-phenyl-sulfid, läßt sie sich durch Umsatz mit HF in die CF_3 -Gruppe umwandeln⁴²):



Im Benzolkern befindliche Substituenten, wie Chlor, $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$ und $-\text{COOH}$ stören den Umsatz nicht.

Als präparatives Beispiel einer Umwandlung der CCl_3 -Gruppe in $-\text{CF}_3$ sei die **Darstellung von Benzotrifluorid** gegeben⁴³): Benötigt wird ein Kupferkolben, der mit einem kupfernen, bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Gaseinleitungsrohr, einem Gasableitungsrohr und einem Kupferrührer versehen ist. Zu 500 g Benzotrichlorid, die sich in diesem Kolben befinden, leitet man bei 0° unter beständigem Rühren in langsamem Strom 200 g HF im Verlauf von 72 h ein. Aus dem Ableitungsrohr entweicht anfangs nur HCl, später sind dem Gas noch in steigendem Maße HF und Benzotrifluorid beigemengt, welche in einer nachgeschalteten Kupfervorlage im Eis-Salz-Bad kondensiert werden. (Probe auf HCl bzw. HF: In Nickeldrahtschlingen hängende Tropfen von AgNO_3 - bzw. CaCl_2 -Lösung⁴⁴.) Die im Reaktionskolben und in der Vorlage befindlichen Reaktionsprodukte werden vereinigt und auf Zimmertemperatur erwärmt; der darin noch verbliebene Fluorwasserstoff wird durch Schütteln mit NaF gebunden. Das Filtrat ergibt bei der Destillation 300 g Benzotrifluorid, Kp. 103°. Der Nachlauf der Destillation, der aus teilweise fluoriertem Benzotrichlorid besteht, kann für einen neuen Ansatz verwendet werden.

Der Ersatz von Chlor durch Fluor mit Hilfe von Fluorwasserstoff ist bei organischen Verbindungen im allgemeinen auf wenige Fälle beschränkt, in denen, wie im Benzotrichlorid, drei Chloratome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind⁴⁵). Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und anscheinend auch Hexachloräthan lassen sich nicht mehr auf so einfache Weise in Fluorderivate überführen. Hier findet diese Methode eine sehr schöne Erweiterung in der von Swarts aufgefundenen Tatsache, daß Verbindungen, welche mindestens zwei Chloratome (oder Bromatome) an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, mit Antimonfluorid SbF_3 diese Halogenatome gegen Fluor austauschen, wobei diese Reaktion meistens durch Zusatz von Brom oder — was auf dasselbe herauskommt — durch Zusatz von SbCl_5 katalysiert werden muß. In manchen Fällen tritt der Umsatz mit SbF_3 (ohne Sb^V) ein, wie z. B. im Benzotrichlorid.⁴⁶ Die als Bruttoumsatz formulierte Reaktion



führt über die fluorhaltigen Zwischenprodukte $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{F}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClF}_2$, welche leicht in das Benzotrifluorid übergehen. Wird der Umsatz bei gewöhnlicher Temperatur und mit einem Überschuß an SbF_3 durchgeführt, dann entsteht neben wenig $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{F}$ vorwiegend die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClF}_2$ ⁴⁶). Die Anwesenheit von Chlor im Benzolkern stört den Umsatz nicht, dagegen gelang es nicht, das o-Fluor-benzotrichlorid nach diesem Verfahren in das o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ überzuführen⁴⁷), während dies bei dem p-Isomeren durchführbar ist. Eine m-ständige Nitrogruppe ist für den Umsatz ebenfalls nicht hinderlich. Auch im Trichlor-dimethyläther sind die Chloratome leicht gegen Fluor mit Hilfe von SbF_3 austauschbar,

beim Erhitzen dieser Verbindung mit einem Überschuß an SbF_3 werden schließlich alle drei Chloratome durch Fluor ersetzt⁴⁸). Auch Carbonsäurechloride gehen unter der Einwirkung von SbF_3 (oder, wie schon erwähnt, mit HF) in die entsprechenden Carbonsäurefluoride über.

Darstellung von p-Chlor-benzotrifluorid⁴⁹). 215 g p-Chlor-benzotrichlorid werden mit 200 g sublimiertem SbF_3 (Überschuß) gemischt. Das Ganze wird in einem Fraktionierkolben (Glas) rasch bis zur eintretenden Reaktion erwärmt, der Umsatz verläuft dann stetig und schnell. Das hierbei übergegangene Rohprodukt wird einige Male mit 6 n Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und mit BaO getrocknet. Kp. 139,3°; Ausb. 148 g, entspr. 95% d. Th.

Abgesehen von einigen weiteren Sonderfällen, bei denen reines SbF_3 oder eine Mischung von SbF_3 mit Sb^V zum Austausch von anderen Halogenen gegen Fluor benutzt werden kann, kommt der Anwendung von reinem SbF_3 kein breiter Raum zu, denn in den meisten Fällen ist es nötig, entweder mit einem Zusatz von Brom, der sich in den Grenzen von etwa 5–100 Mol-% bewegt, oder einem Zusatz von Chlor bzw. SbCl_5 zu arbeiten. Die so entstandenen Verbindungen des fünfwertigen Antimons, welche von Swarts als gemischte Halogenide, wie SbF_3Br_2 , aufgefaßt werden, nach Ruff jedoch Doppelsalze vom Typus $\text{SbCl}_5\text{SbF}_5$ darstellen, wirken viel energischer als SbF_3 und ermöglichen auch in den Fällen einen Umsatz, bei denen SbF_3 versagt. Meistens läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch passende Dosierung des Katalysators (Brom bzw. SbCl_5) regeln. Reines Antimonpentafluorid zu verwenden, ist nicht notwendig.

Nach dieser Methode entsteht aus $\text{SbF}_3 + \text{Br}_2$ (1:1) und einem Überschuß an CCl_4 bei 45–50° das bei 24,9° siedende CFCl_3 ⁵⁰). Wird die Einwirkung des Antimonfluorids dadurch intensiver gestaltet, daß bei höherer Temperatur, und wegen der Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte in einem Stahlauto-klaven gearbeitet wird, so läßt sich leicht bei etwa 100° auch bei Zusatz relativ kleiner Mengen von Brom oder SbCl_5 als Hauptprodukt CF_3Cl_2 in einer Ausbeute von über 90% gewinnen⁵¹). Nach dieser Methode kann die Substitution im CCl_4 bis zum CF_3Cl durchgeführt werden, welches auch bei der Darstellung des CF_2Cl_2 als Nebenprodukt stets erscheint; CF_4 entsteht dabei nicht. Aus Chloroform bildet sich in analoger Weise CHFCl_2 und CHF_2Cl ⁵²). Auch beim Bromoform bleibt die Fluorierung beim CHF_2Br stehen⁵³). Methylchlorid läßt sich mit Hilfe von SbF_3 (mit Sb^V) in CH_2FCl und CH_2F_2 überführen⁵⁴), für seine Homologen vom Typ $\text{R}-\text{CHCl}_2$ ist die Antimonfluoridmethode nicht geeignet, da Zersetzung eintritt; die Einführung von Fluor geschieht bei diesen Verbindungen besser mit HgF_2 . Die Darstellung von aliphatischen Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{CF}_2-\text{R}'$ gelingt dagegen mit Antimonfluorid gut, als Zwischenprodukte lassen sich hierbei Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{CFCl}-\text{R}'$ fassen. In analoger Weise bildet sich aus Benzophenondichlorid das Benzophenondifluorid⁵⁵).

Herstellung von 2,2-Difluor-propan⁵⁶). Eine in einem Glasgefäß befindliche Mischung von 66 g SbF_3 (25% Überschuß) und 3,3 g Brom (= 5 Gew.-%) wird nach Kühlung auf 0° mit 50 g Acetonchlorid, welches ebenfalls auf 0° gekühlt ist, versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein und wird durch wiederholte Außenkühlung gemäßig. Das gasförmig entweichende Reaktionsprodukt wird durch einen eisgekühlten Rückflußkühler (welcher zweckmäßig aus Metall besteht) geleitet und über Wasser aufgefangen oder durch Kühlen mit CO_2 verflüssigt. Die Reaktion wird gegen Ende der Umsetzung durch Erwärmen des Reaktionsgefäßes bis auf 70° vervollständigt. Wenn die Reaktion flott durchgeführt wird, entstehen etwa 85% 2,2-Difluor-propan, Kp. — 0,6 bis — 0,2°, und 10–15% 2-Fluor-2-chlor-propan, Kp. 35,2°.

Eine Auswahl von aliphatischen Fluorverbindungen, welche nach der Antimonfluoridmethode aus den entsprechenden Chlor- bzw. Bromderivaten erhalten wurden, zeigt die folgende Tabelle (S. 422), welche gleichzeitig einen

⁴⁰) I. G. Farbenindustrie A.-G. Franz. Pat. 820795; Chem. Ztbl. 1938 I, 1661.

⁴¹) I. G. Farbenindustrie A.-G. Franz. Pat. 805704; Chem. Ztbl. 1937 I, 4560.

⁴²) I. G. Farbenindustrie A.-G. Franz. Pat. 820796; Chem. Ztbl. 1938 I, 1876.

⁴³) J. H. Simons, C. I. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 60, 492 [1938].

⁴⁴) Der Umsatz kann bis 95% und höher durchgeführt werden, doch ist es vorteilhaft, die Reaktion bei einem 70%igen Umsatz abubrechen, da nun die HF-Konzentration im entweichenden Gas relativ hoch ansteigt.

⁴⁵) Auch Äthylendichlorid setzt sich im Druckgefäß bei 150° mit HF unter Bildung von $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CHF}_2$ um. I. G. Farbenindustrie A.-G. D. R. P. 670130; Chem. Ztbl. 1936 II, 804; Frdl. 23, 33 [1936]. Ferner lassen sich so Carbonsäurechloride in ihre Fluoride überführen: Kinetic Chemicals Inc. Amer. Pat. 2062743; Chem. Ztbl. 1937 I, 4557.

⁴⁶) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. 1900, 414; Chem. Ztbl. 1900 II, 667.

⁴⁷) H. S. Booth, H. M. Elsey, P. E. Burchfield, J. Amer. chem. Soc. 57, 2066 [1935].

⁴⁸) H. S. Booth, P. E. Burchfield, J. Amer. chem. Soc. 57, 2070 [1935].

⁴⁹) = 45).

⁵⁰) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. 24, 309 [1893]; Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 681 [1893].

⁵¹) Th. Midgley, A. L. Henne, Ind. Engng. Chem. 22, 542 [1930].

⁵²) H. S. Booth, E. M. Bizby, ebenda 24, 637 [1932]; A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. 59, 1400 [1937].

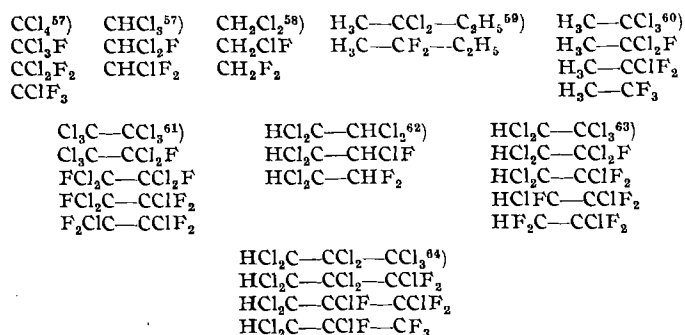
⁵³) A. L. Henne, ebenda 59, 1200 [1937].

⁵⁴) A. L. Henne, ebenda 59, 1400 [1937].

⁵⁵) A. L. Henne, H. M. Leicester, ebenda 60, 864 [1938].

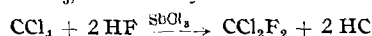
⁵⁶) A. L. Henne, M. W. Renoll, ebenda 59, 2434 [1937].

Überblick über den Verlauf und den Umfang der Antimonfluoridmethode geben soll.



Allgemein läßt sich feststellen, daß die $-\text{CCl}_3$ -Gruppe am leichtesten mit Antimonfluorid reagiert. Die Gruppe $-\text{CHCl}_2$ ist bei Bindung an $-\text{CCl}_2-$ recht reaktionsträge; wenn sie jedoch an $-\text{CH}_2-$ gebunden ist, dann muß die Überführung in $-\text{CHF}_2$, wie schon erwähnt, mit Hilfe von HgF_2 geschehen. Die Gruppe $-\text{CHCl}-$, welche nur ein Halogen am Kohlenstoff trägt, läßt sich überhaupt nicht mit Antimonfluorid in $-\text{CHF}-$ überführen. Im System $-\text{CCl}_2-\text{CCl}_3$ stören sich die beiden Gruppen gegenseitig: Die Fluorierung der Gruppe CCl_3 geht hier nur bis zur Stufe $-\text{CClF}_2^{65)}$, und die benachbarte Gruppe geht darauf in die Gruppe $-\text{CClF}-$ über, welche nur noch schwierig in $-\text{CF}_2-$ überführbar ist. Im Gegensatz dazu geht die Gruppe $-\text{CCl}_2-$, wenn sie mit wasserstoffbeladenen C-Atomen verbunden ist, sehr leicht in $-\text{CFCl}-$ und $-\text{CF}_2-$ über. Alkylmonohalogenide und Verbindungen, welche ein oder mehrere Halogenatome an ein ungesättigtes C-Atom, wie etwa im Tetrachloräthylen, gebunden enthalten, lassen sich nicht mit Antimonfluorid in die entsprechenden Fluorverbindungen überführen.

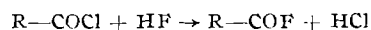
Die Herstellung von Chlor-fluor-Derivaten der niederen Paraffine hat technisches Interesse gefunden, da einige dieser Stoffe für den Betrieb von Kältemaschinen Verwendung finden. Die Patentliteratur ist aus diesem Grund bei dieser Stoffklasse besonders umfangreich. Wie viele andere Metallhalogenide, so setzt sich auch das SbCl_3 mit HF zu SbF_3 und HCl um⁶⁶⁾. Da auf diese Weise das Fluorierungsmittel SbF_3 durch HF stets wieder regeneriert wird, kann man SbCl_3 (in Mischung mit SbCl_5) als Katalysator für die Reaktion



benutzen⁶⁷⁾. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß als Katalysatoren für diesen Umsatz auch Chromsalze, wie CrCl_3 , $\text{CrF}_3^{68)}$ und andere⁶⁹⁾ verwendet werden können.

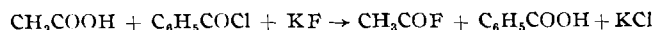
Bei Anwendung von SbCl_5 als Katalysator wirkt diese Verbindung nicht nur für den Austausch von Chlor katalytisch, sondern sie kann gleichzeitig auch noch Anlagerung von Chlor an Olefine (wie $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) oder Substitution von Wasserstoff durch Chlor bewirken, wobei sie natürlich in SbCl_3 übergeht. In diesen so entstandenen Organo-Chlor-Verbindungen tritt dann anschließend in der beschriebenen Weise Austausch der Chloratome gegen Fluor ein^{69, 70)}.

Wie oben schon erwähnt wurde, ist der Austausch von Chlor gegen Fluor mit Hilfe von HF oder Antimonfluorid im allgemeinen auf solche Fälle beschränkt, bei denen mindestens zwei Halogenatome an einem C-Atom sitzen. In den Carbonsäurechloriden ist jedoch das Chloratom so reaktionsfähig, daß es mit den oben genannten Mitteln durch Fluor ersetzt werden kann. So verläuft die Reaktion

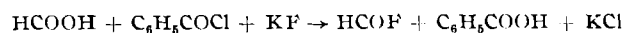


beim Auflösen von Carbonsäurechloriden in wasserfreiem

Fluorwasserstoff quantitativ, der Chlorwasserstoff entweicht, da er in dem Fluorwasserstoff praktisch unlöslich ist. Diese Methode^{71, 72)} kommt in erster Linie für die Darstellung von höher siedenden Carbonsäurefluoriden in Frage, welche sich durch Destillation vom Fluorwasserstoff gut trennen lassen. Auch mit SbF_3 lassen sich Carbonsäurefluoride darstellen, doch ist die Ausbeute an CH_3-COF infolge von Nebenreaktionen nur gering, während Benzoylfluorid in guter Ausbeute (77%) erhalten wird⁷³⁾; als Nebenprodukt entsteht in letzterem Falle infolge einer Friedel-Craftsschen Kondensation noch etwas Benzoylbenzoylfluorid. Benzoylfluorid entsteht auch in guter Ausbeute (bis 80%) beim Umsatz von Benzoylchlorid mit $\text{KHF}_2^{74)}$. Auch in Eisessiglösung setzt sich Kaliumfluorid mit Acetylchlorid unter Bildung von Acetylfluorid um; auf Grund der Tatsache, daß sich das Gleichgewicht $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ einstellt, läßt sich Acetylfluorid beim Umsatz von Benzoylchlorid mit KF in Eisessig nach



herstellen und destilliert als flüchtigste Reaktionskomponente ab⁷⁵⁾. Nach dieser Methode gelingt es sogar, in Ameisensäurelösung das Formylfluorid nach

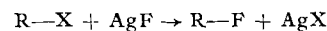


zu erhalten.

Sulfonsäurefluoride können durch Erwärmen der Sulfonsäurechloride mit ZnF_2 erhalten werden⁷⁶⁾. Da die Sulfonsäurefluoride recht hydrolysenbeständig sind, können sie auch nach einer überraschend glatten Reaktion durch Umsatz von aliphatischen⁷⁶⁾ und aromatischen⁷⁷⁾ Sulfonsäurechloriden mit wäßriger Kaliumfluoridlösung dargestellt werden.

Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit des Chlors im 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol erlaubt, das Chlor gegen Fluor beim Erhitzen der in Nitrobenzol gelösten Verbindung mit Kaliumfluorid auszutauschen⁷⁸⁾. In ähnlicher Weise entsteht auch Pikrylfluorid⁷⁹⁾.

Das **Silberfluorid**⁸⁰⁾ ist im Stande, in Körpern vom Typus der Alkylhalogenide das Chlor, Brom oder Jod nach der Reaktion



durch Fluor zu ersetzen. Wenn das AgF nicht im gelösten Zustande verwendet wird, ist es oft vorteilhaft, es in feiner Form auf CaF_2 zu verteilen^{81, 82)}. Zu diesem Zweck wird die Lösung von 2 Gew.-Teilen Ag_2CO_3 in 1 Gew.-Teil wäßriger Flußsäure (40%) mit 4 Teilen CaF_2 -Pulver angeteigt, dann bei 100° und später einige Stunden bei 140° staubfein getrocknet. Für die Verwendung muß das hygroskopische Silberfluorid völlig trocken sein. Der Umsatz des AgF mit der Organo-halogenverbindung kann auch in Lösung erfolgen; als Lösungsmittel kommen Acetonitril⁸³⁾ und wasserfreie Flußsäure⁸⁴⁾ in Betracht. Bei den Umsetzungen des Silberfluorids ist zu berücksichtigen, daß AgF mit AgBr und AgI eine leicht schmelzbare Doppelverbindung liefert, welche nur noch langsam mit $\text{R}-\text{X}$ in Reaktion tritt. Aus diesem Grunde müssen beim Austausch von Brom und Jod 2 Äquivalente AgF eingesetzt werden. Beim Umsatz der höheren Alkylbromide wurde beobachtet, daß dabei auch die entsprechenden Olefine durch HBr -Abspaltung entstehen. Diese Olefinbildung erklärt auch die Beobachtung, daß sich aus n-Butyl-bromid mit AgF nicht nur n-Butyl-fluorid, sondern auch etwas sek. Butylfluorid bildet⁸⁵⁾, welches durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Butylen entstanden ist. Eine weitere Störung kann der Umsatz durch eine Nebenreaktion erleiden, bei welcher aus einem Alkylbromid ein Monofluorid mit doppelter Kohlenstoffanzahl entsteht (Decylfluorid aus n-Amyl-bromid⁸⁶⁾).

⁵⁷⁾ Frigidaire Corp., Franz. Pat. 701324; Chem. Ztrbl. 1931 II, 120.

⁵⁸⁾ A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. 59, 1400 [1937].

⁵⁹⁾ A. L. Henne, M. W. Renoll, H. M. Leicester, ebenda 61, 938 [1939].

⁶⁰⁾ A. L. Henne, M. W. Renoll, ebenda 58, 889 [1936].

⁶¹⁾ E. G. Locke, W. R. Brode, A. L. Henne, ebenda 56, 1726 [1934]; H. S. Booth, W. L. Mong, R. E. Burchfield, Ind. Engng. Chem. 24, 328 [1932].

⁶²⁾ F. Swarts, Mem. Acad. Roy. Belg. 61, 1 [1901].

⁶³⁾ A. L. Henne, E. C. Ladd, J. Amer. chem. Soc. 58, 402 [1936].

⁶⁴⁾ A. L. Henne, M. W. Renoll, ebenda 61, 2489 [1939].

⁶⁵⁾ Nur ausnahmsweise läßt sich die weitere Fluorierung zu $-\text{OF}_2$ erzwingen.

⁶⁶⁾ General Motors Corp., Amer. Pat. 2024008; Chem. Ztrbl. 1936 I, 4345.

⁶⁷⁾ Kinetic Chemicals Inc., D. R. P. 552 919; Chem. Ztrbl. 1932 II, 1832; Amer. Pat. 2024095; Chem. Ztrbl. 1936 I, 4211; Amer. Pat. 2058453; Chem. Ztrbl. 1937 I, 3714.

⁶⁸⁾ Imperial Chemical Industries, Amer. Pat. 2 110 369; Chem. Ztrbl. 1936 II, 174.

⁶⁹⁾ Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 2062743; Chem. Ztrbl. 1937 I, 4557; Amer. Pat. 2005710; Chem. Ztrbl. 1936 I, 1510.

⁷⁰⁾ Imperial Chemical Industries, Brit. Pat. 454577; Chem. Ztrbl. 1937 I, 1013.

⁷¹⁾ K. Fredenhagen, G. Cadenbach, Z. physik. Chem. Abt. A 164, 201 [1933].

⁷²⁾ Kinetic Chemicals Inc., Amer. Pat. 2062743; Chem. Ztrbl. 1937 I, 4557.

⁷³⁾ S. A. Wosnessenski, ebenda 1940 I, 2787.

⁷⁴⁾ C. L. Tsen, S. W. Mai, J. Chin. chem. Soc. 4, 22 [1936]; Chem. Ztrbl. 1936 II, 3247.

⁷⁵⁾ A. N. Nessmejanov, E. I. Kahn, Chem. Ztrbl. 1936 I, 4287, 4288.

⁷⁶⁾ W. Davies, J. H. Dick, J. chem. Soc. London 1932, 483, 2042.

⁷⁷⁾ W. Davies, J. H. Dick, ebenda 1931, 2104.

⁷⁸⁾ H. B. Gottlieb, J. Amer. chem. Soc. 58, 532 [1936].

⁷⁹⁾ V. Leonhard, Amer. Pat. 2179605; Chem. Ztrbl. 1940 I, 2112.

⁸⁰⁾ Darstellung: Ruff: Die Chemie des Fluors, Springer, Berlin 1920.

⁸¹⁾ W. Böckemüller, Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].

⁸²⁾ O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 299 [1936].

⁸³⁾ B. Helfferich, R. Gootz, ebenda 62, 2505 [1929].

⁸⁴⁾ K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 684 [1931].

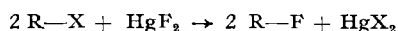
⁸⁵⁾ V. Desreux, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. 1934, 457; Chem. Ztrbl. 1934 II, 2515; Bull. Soc. chim. Belgique 44, 1 [1935]; Chem. Ztrbl. 1935 I, 2520.

⁸⁶⁾ F. Swarts, Bull. Soc. chim. France (4) 35, 1533 [1924].

Das Silberfluorid wird oft mit Vorteil durch das **Mercuriofluorid** oder durch das viel reaktionsfähigere **Mercurifluorid** ersetzt. HgF muß, wie das AgF , für die Verwendung in reiner, trockener Form vorliegen⁸⁷⁾. Mit seiner Hilfe lassen sich Alkylfluoride aus den entsprechenden Alkyljodiden in meist sehr guter Ausbeute herstellen; bei Anwendung von Alkylbromiden sind die Ausbeuten noch gut, Alkylchloride sind als Ausgangsmaterial nicht geeignet. Im Jodoform gelingt es mit Hilfe von HgF , alle drei Halogenatome gegen Fluor auszutauschen, und es entsteht Fluoroform neben CHFJ_2 und CHF_2J ⁸⁸⁾. Äthylenbromid und Äthylidenbromid spalten unter der Einwirkung von HgF Bromwasserstoff ab und geben Vinylbromid; ähnlich verhalten sich auch andere Polyhalogenderivate der Paraffine.

Herstellung von Fluoroform⁸⁸⁾: HgF , Jodoform und Calciumfluorid werden im Gewichtsverhältnis 33,4:20:40 zusammengegeben und in einem Glaskolben mit Hilfe eines Bades erhitzt. Bei etwa 80° setzt die Reaktion ein, die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt dann von selbst auf etwa 150°. Das Reaktionsprodukt, ein Gas, wird mit flüssiger Luft kondensiert. Das durch etwas Jod gefärbte Kondensat liefert beim Erwärmen auf -40 bis -30° etwa 45% d. Th. reines CHF_3 , Kp. -84,4°. Im Rückstand verbleibt CHF_2J und CHJF_2 .

Das Quecksilber(II)-fluorid ist eines der besten Mittel, den Austausch von Brom oder Jod gegen Fluor durchzuführen. Es besitzt nur den einzigen Nachteil, daß es nicht, wie AgF oder HgF , aus wäßriger Lösung erhalten werden kann, sondern mit Hilfe von freiem Fluor aus HgCl_2 dargestellt werden muß⁸⁹⁾. Das HgF_2 ist sehr empfindlich gegen Wasser und geht damit in das nicht mehr reaktionsfähige Dihydrat $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über, aus dem das Wasser nicht wieder abgespalten werden kann. Der Umsatz mit Alkylhalogeniden erfolgt nach dem Schema⁹⁰⁾



leichter und glatter als bei Verwendung von HgF . Bei der Reaktion mit Alkylbromiden und -jodiden entstehen die niederen Alkylfluoride in nahezu quantitativer Ausbeute in flotter Reaktion. Alkylchloride setzen sich bedeutend langsamer um. Bei der Einwirkung von HgF_2 auf Äthylenbromid oder Äthylidenbromid zeigt es sich dem HgF klar überlegen: Es entstehen die Verbindungen $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ bzw. $\text{H}_3\text{C}-\text{CHF}_2$, in geringer Ausbeute außerdem noch $\text{FH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ bzw. $\text{H}_3\text{C}-\text{CHFBr}$. Infolge einer Nebenreaktion tritt auch Butadien und Butylfluorid unter den Reaktionsprodukten auf. Acetylentetrabromid wird [über faßbare Zwischenstufen schließlich in Acetylentetrafluorid übergeführt. Methylenchlorid und Chloroform werden bei gew. Temperatur nicht angegriffen und können als Lösungsmittel dienen, während Alkohole, Ester und Äther die Umsetzungen zum Stillstand bringen.

Für das präparativ nur schwierig zugängliche HgF_2 gibt es indessen einen Ersatz: Aus HgO bildet sich mit HF bereits bei Zimmertemperatur HgF_2 , wobei nur ein Mol H_2O entsteht. Im Augenblick des Entstehens setzt sich das HgF_2 bzw. dessen Monohydrat mit einer großen Anzahl von Organohalogenverbindungen, welche bei diesem Umsatz von HgO mit HF als Aufschwemmungsmittel dienen, um⁹⁰⁾. Die allgemeine Arbeitsweise ist recht einfach:

In einem Nickelgefäß wird eine Suspension von rotem Quecksilberoxyd und der flüssigen bzw. gelösten Organohalogenverbindung stark gerührt, wobei ein Strom von trockenem HF so lange eingeleitet wird, bis die anfänglich rote Suspension weiß geworden ist. Die exotherme Reaktion wird durch Außenkühlung geregelt, die optimale Reaktionstemperatur kann zwischen -20° und +50° liegen, die Ausbeuten des Verfahrens sind meist recht gut. Bei dieser Arbeitsweise treten auch Methylenchlorid und Chloroform in Reaktion (welche gegen reines HgF_2 stabil sind, siehe oben!) und geben CH_2F_2 bzw. CHF_2Cl . Die Gruppe $-\text{CH}_2\text{Br}$ wird in $-\text{CH}_2\text{F}$, die Gruppe $-\text{CHCl}_2$ in CHF_2 , und $\text{R}-\text{CCl}_2-\text{R}$ in $\text{R}-\text{CF}_2-\text{R}$ übergeführt. Eine störende Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Bildung von Olefinen wurde bei dieser Methode nicht beobachtet; die Methode ist auch auf halogenhaltige Carbonsäureester anwendbar, während die Reaktionsfähigkeit von reinem HgF_2 durch Ester, wie schon erwähnt, gehemmt wird.

Die Reaktionsfähigkeit des leicht zugänglichen Mercuriofluorids läßt sich, wie Swarts⁹¹⁾ feststellte, durch Zusatz von Jod bedeutend erhöhen. Das Jod setzt sich mit HgF nach der Gleichung

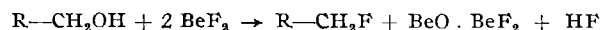


um und erzeugt so das reaktionsfähige HgF_2 . Während HgF mit Methyljodid bei dessen Siedepunkt noch nicht merklich reagiert, bildet sich bei Anwesenheit von Jod das Methylfluorid in 80%iger Ausbeute. Die Reaktion verläuft am besten, wenn zu dem Jod, das in überschüssigem Methyljodid gelöst ist, langsam die äquimolekulare Menge Mercuriofluorid zugegeben wird, oder wenn die Suspension von HgF in Methyljodid nach und nach mit Jod versetzt wird. Nach dieser Methode lassen sich auch mehrere Halogenatome, welche an ein C-Atom gebunden sind, durch Fluor ersetzen. So wurde Methylenfluorid aus CH_2J_2 , Äthylidenfluorid aus $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}_2$, sowie $\text{Br}_2\text{HC}-\text{CHF}_2$ aus Acetylentetrabromid erhalten⁹²⁾. Die Reaktion führt also zu den gleichen Produkten wie bei Anwendung von reinem HgF_2 , ein Unterschied macht sich nur in der geringeren Ausbeute und in der umständlicheren Arbeitsweise bemerkbar.

Die Verwendung von Jod kann schließlich noch umgangen werden, wenn man das HgF mit Chlor umsetzt. Diese Reaktion, welche in einem Stahlgefäß unter Druck vorgenommen wird⁹³⁾, liefert die Verbindung HgFCl . Diese reagiert wie eine Mischung von $\text{HgF}_2 + \text{HgCl}_2$. Aus Äthylenbromid entsteht damit $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ und Äthylenfluorid, in einer Nebenreaktion macht sich der Ersatz von organischem gebundenem Brom durch Chlor in der Bildung von $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ bemerkbar⁹³⁾.

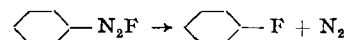
In manchen Fällen, in denen ein genügend reaktionsfähiges Halogenatom vorliegt, kann dieses auch mit Hilfe von Thallofluorid gegen Fluor ausgetauscht werden. Dies gelingt z. B. bei der Überführung von Chlorkohlensäurealkylestern in die Ester der Fluorkohlensäure⁹⁴⁾. Auch Jodacetone⁹⁵⁾, Bromacetone⁹⁶⁾, Bromessigester und Benzylbromid⁹⁷⁾ gehen beim längeren Erhitzen ihrer Ätherlösungen mit TlF in die entsprechenden Fluorderivate über.

Der Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen Fluor nach der Reaktion $\text{R}-\text{OH} + \text{HF} \rightarrow \text{R}-\text{F} + \text{HOH}$ hat bis jetzt keine präparative Bedeutung erlangt, da diese Reaktion mit Fluorwasserstoff viel schwieriger erfolgt als mit den anderen Halogenwasserstoffen. So ist es nach einer Angabe von Meslans⁹⁸⁾ für die Herstellung von Äthylfluorid aus Äthylalkohol und HF erforderlich, die wasserfreien Komponenten im geschlossenen Gefäß auf 140° zu erhitzen. Der Umsatz von Methylalkohol und Äthylalkohol mit HF läßt sich durch Anwendung von Katalysatoren beschleunigen⁹⁹⁾, doch sind diese von industrieller Seite verwendeten Katalysatoren bis jetzt nicht bekanntgeworden. Nach einem italienischen Patent¹⁰⁰⁾ kann die Tendenz des wasserfreien Berylliumfluorids¹⁰¹⁾, in Oxyfluorid überzugehen, für den Ersatz alkoholischer Hydroxylgruppen durch Fluor ausgenutzt werden. Der Umsatz erfolgt nach dem Schema



bei Anwesenheit von NaHF_2 , wobei noch Na_2BeF_4 neben dem basischen Berylliumfluorid entsteht.

Die Einführung von Fluor in den aromatischen Kern geschieht fast immer über die diazotierten Amine. Wie Wallach u. Heusler¹⁰²⁾ schon zeigten, verläuft die Reaktion



beim Erwärmen des Diazoniumfluorids, das aus Anilin beim Diazotieren in wäßriger Flußsäure entstanden ist, mit etwa 22% Ausbeute an Fluorbenzol. Es sei betont, daß diese Reaktion ohne Kupferkatalysator verläuft, in manchen ana-

⁸⁷⁾ Darstellung: A. L. Henne, M. W. Renoll, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1060 [1938].

⁸⁸⁾ O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 299 [1936].

⁸⁹⁾ A. L. Henne, Th. Midgley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 884 [1936].

⁹⁰⁾ A. L. Henne, ebenda **60**, 1569 [1938]; vgl. A. L. Henne, M. W. Renoll, H. M. Leicester, ebenda **61**, 938 [1939].

⁹¹⁾ F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. (5) **22**, 781 [1936]; Chem. Ztrbl. **1937** I, 854; F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belgique **13**, 10 [1937]; Chem. Ztrbl. **1937** I, 4082.

⁹²⁾ A. L. Henne, M. W. Renoll, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1060 [1938].

⁹³⁾ H. C. Goswami, P. B. Sarkar, Chem. Ztrbl. **1934** I, 689.

⁹⁴⁾ P. C. Ray, P. B. Sarkar, Nature, London **132**, 749 [1934]; Chem. Ztrbl. **1934** II, 3373.

⁹⁵⁾ P. C. Ray, H. C. Goswami, A. C. Ray, Chem. Ztrbl. **1935** II, 684.

⁹⁶⁾ P. C. Ray, A. C. Ray, ebenda **1937** I, 3627.

⁹⁷⁾ Meslans, Ann. Chimie (7) **7**, 94 [1896].

⁹⁸⁾ Scherer, diese Ztschr. **52**, 457 [1930].

⁹⁹⁾ S. A. Processi Privative Industriali, Ital. Pat. 343035; Chem. Ztrbl. **1937** II, 2482.

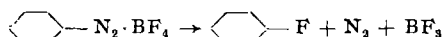
¹⁰⁰⁾ Ital. Pat. 350412; Chem. Ztrbl. **1939** II, 1735.

¹⁰¹⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **235**, 255 [1893]; O. Wallach, F. Heusler, ebenda **243**, 219 [1888].

logen Fällen ist die Anwesenheit von Kupfer bzw. Cu(I)-Salzen sogar schädlich¹⁰³). Bei Anwendung eines Überschusses an stärker konzentrierter Flußsäure (50–70%ig) läßt sich die Ausbeute an aromatischen Fluorverbindungen erhöhen¹⁰³), doch ist diese Methode, ebenso wie der Umsatz der Diazonamidoverbindungen mit HF¹⁰²) heute durch zwei andere Arbeitsweisen verdrängt worden. Nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie¹⁰⁴) werden die in⁷ (fast) wasserfreiem Fluorwasserstoff gelösten Amine durch Zugabe von festem Natriumnitrit in der Kälte diazotiert; beim Erwärmen des Reaktionsgemisches zerfällt das Diazoniumfluorid in N₂ und die aromatische Fluorverbindung.

Herstellung von Fluorbenzol¹⁰⁴). In einem eisernen Behälter, der mit Rührwerk und Kühlung versehen ist, werden 500 g Anilin vorgelegt und unter guter Kühlung 1000 g HF eingetragen. Dann folgen 430 g trockenes Natriumnitrit im Verlauf von etwa 1 h. Die Temperatur soll dabei auf etwa + 5° gehalten werden. Nach dem Diazotieren wird das Reaktionsgemisch auf 30–40° erwärmt. Es entweicht Stickstoff in ruhigem Strome, dessen Geschwindigkeit durch Anwärmen oder Abkühlen leicht und sicher geregelt werden kann. Das Gas wird dabei durch einen Rückflußkühler geleitet, um Verluste an Fluorbenzol zu vermeiden. Es hinterbleibt eine Mischung von Fluorbenzol, Fluorwasserstoff und Natriumfluorid. Durch Destillation werden daraus 450 g Fluorbenzol isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 84 %.

Diese schöne Methode wird durch ein weiteres Verfahren ergänzt, welches sich ausgezeichnet bewährt hat: **Das Diazoniumborfluoridverfahren** von Balz u. Schiemann¹⁰⁵). Dieses beruht auf der thermischen Zersetzung der trocknen Diazoniumborfluoride nach dem Schema



Im Gegensatz zu vielen Diazoniumsalzen sind die meisten Diazoniumborfluoride, die sich auf Zusatz von Borfluorwasserstoffsäure (oder Natriumborfluorid) aus der wäßrigen Lösung der Diazoniumchloride abscheiden, relativ schwer löslich. Im Kern anwesende Carboxyl- oder Hydroxylgruppen erhöhen die Wasserlöslichkeit der Diazoniumborfluoride stark; aus diesem Grunde müssen Aminobenzoesäuren in Form ihrer Ester diazotiert werden, Fluorphenole werden auf dem Umweg über die Fluoranisole dargestellt, welche dann in üblicher Weise entmethyliert werden. Eine weitere wesentliche Eigenschaft dieser Aryl-diazoniumborfluoride ist die Tatsache, daß sie nicht stoß- oder schlagempfindlich sind und beim Erhitzen nicht explodieren, sondern sich ruhig zersetzen. Die Zersetzung verläuft bei Nitrobenzol-diazoniumborfluoriden zu stürmisch und wird durch Vermischen der Substanz mit einem indifferenten Mittel wie Sand, Soda oder Kaliborfluorid gemäßig. Ein anderer Vorschlag¹⁰⁶) sieht die Zersetzung dieser Substanzen unter vermindertem Druck vor.

Die Ausbeute des Verfahrens hängt von zwei Faktoren ab: Erstens von der Wasserlöslichkeit der Diazoniumborfluoride und zweitens vom Verlauf der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen. Eine kurze Übersicht gibt die folgende Tabelle, welche einen kleinen Auszug aus der Zusammenstellung von Schiemann¹⁰⁵) darstellt.

Ausbeuten an Diazoniumborfluorid (I) und Fluorverbindung (II)¹⁰⁷).

	I.	II.		I.	II.
	%	%		%	%
Fluorbenzol	70	80	p-Fluor-brombenzol	64	75
o-Fluor-toluol	82	90	o-Fluor-nitrobenzol	74	18
m-Fluor-toluol	76	87	p-Fluor-nitrobenzol	96	47
p-Fluor-toluol	67	97	p-Fluor-dimethylanilin ..	56	17
1-Fluor-naphthalin ...	91	98	o-Fluor-anisol	52	67
2-Fluor-naphthalin ...	90	69	m-Fluor-anisol	82	64
4-Fluor-diphenyl	88	85	p-Fluor-anisol	85	67
o-Difluor-benzol	45	30	p-Fluorbenzoesäure-		
p-Difluor-benzol	63	61	äthylester	96	89

Von Schiemann wurde das Verfahren auch mit Erfolg auf tetrazotierte Diamine angewandt, wobei also gleichzeitig zwei Fluoratome in einer Reaktionsstufe in das Molekül eintreten. Über die Ausbeuten dieser Variante unterrichtet die folgende Tabelle:

¹⁰³) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. 1913, 241; Chem. Ztbl. 1913 II, 760.

¹⁰⁴) I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 600706; Friedländer 21, 315.

¹⁰⁵) G. Balz, G. Schiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 80, 1188 [1927]. Zusammenfassende Darstellung: G. Schiemann, J. prakt. Chem. 140, 97 [1934].

¹⁰⁶) E. C. Kleiderer, R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 53, 1577 [1931].

¹⁰⁷) Bezogen auf Aryl-diazoniumborfluorid.

Ausbeuten an Tetrazoniumborfluorid (I) und Difluorverbindung (II).

	I.	II.
	%	%
m-Difluor-benzol	88	44
p-Difluor-benzol	82	33
1,5-Difluor-naphthalin	92	54
2,2'-Difluor-diphenyl	84	70
3,3'-Difluor-diphenyl	98	50
4,4'-Difluor-diphenyl	95	85

Das Schiemannsche Borfluoridverfahren ist für die Laboratoriumspraxis nicht nur wegen seines weitgehenden Anwendungsbereichs ausgezeichnet, sondern es kommt noch der Umstand dazu, daß keine außergewöhnlichen Hilfsmittel für die Methode erforderlich sind. Die Herstellung der Diazoniumborfluoride geschieht in paraffinierten Glasgefäßen, und deren thermische Zersetzung wird in Kolben aus gewöhnlichem Geräteglas durchgeführt. Weiterhin sind die Kosten des anorganischen Ausgangsmaterials — wäßrige Flußsäure und Borsäure — nur gering.

Die praktische Durchführung des Verfahrens sei am Beispiel der **Herstellung von p-Fluorbenzoesäure¹⁰⁸** nach Schiemann und Winkelmüller gezeigt:

165 g p-Amino-benzoesäure-äthylester (1 Mol) werden in einem 5-l-Kolben mit 300 cm³ Wasser und 204 cm³ konz. Salzsäure (d 1,19, 2,5 Mol) auf dem Dampfbad 1 h unter gelegentlichem Umschütteln erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° (Kältemischung) wird die weiße Suspension des Hydrochlorids unter mechanischem Rühren langsam mit der Lösung von 72,6 g Natriumnitrit (1 Mol bei 95 % Gehalt) in wenig Wasser bei einer 7° nicht übersteigenden Temperatur diazotiert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Probe mit JKJ-Papier nach 10 min noch schwach positiv ist.

In einem paraffinierten Becherglas oder einem Bleitopf bereitet man inzwischen die Borfluorwasserstoffsäure durch Zugabe von 68 g Borsäure (1,1 Mol) zu 133 g Fluorwasserstoffsäure (60 %, 4 Mol). Um ein Schmelzen des Paraffinüberzugs zu vermeiden, muß das Becherglas dabei außen gekühlt werden. (Vorsicht mit Flußsäure!) Verwendet man käufliche Borfluorwasserstoffsäure, so werden 200 g der 40%igen Säure benötigt.

Die eisgekühlte Borfluorwasserstoffsäure läßt man unter Rühren ziemlich rasch zur Diazoniumchloridlösung fließen, wobei die Temperatur unterhalb 10° gehalten wird. Man rührt noch 20 bis 30 min weiter und nutsch das ausgefallene p-Carbäthoxy-phenyldiazoniumborfluorid ab. Die Kristalle werden mit 300 cm³ kaltem Wasser, dann mit 300 cm³ gewöhnlichem Methanol und schließlich mit 200 cm³ Äther gewaschen, wobei man jeweils so trocken wie möglich saugt. Das Produkt wird über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Ausbeute 198–205 g (75–78 %), Zersetzungspunkt 93–94°.

Die Zersetzung des Diazoniumborfluorids wird in einem 2-l-Fraktionierkolben durchgeführt, als Vorlage dient ein 1-l-Fraktionierkolben. Das aus der Vorlage entweichende Gas wird zur Absorption des Borfluorids über 2 l Wasser geleitet, der Rest geht in den Abzug. Das Salz muß vor der Zersetzung völlig trocken sein, sonst verläuft die Zersetzung zu stürmisch, und es bildet sich außerdem viel Harz auf Kosten der Ausbeute.

85 g p-Carbäthoxy-phenyldiazoniumborfluorid, die sich im Zersetzungskolben befinden, werden von oben her mit dem leuchtenden Brenner erhitzt, bis weiße Dämpfe von Borfluorid auftreten. Die weitere Zersetzung schreitet dann von selbst fort. Zum Schluß wird das Ganze mit der Flamme zum Schmelzen gebracht und so die Zersetzung vollendet. Die Hauptmenge des p-Fluorbenzoesäure-äthylesters (Kp. 105–106°/25 mm) bleibt im Zersetzungskolben, ein Teil findet sich in der Vorlage. Der Ester wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers durch einstündiges Kochen mit einer Lösung von 56 g KOH in verdünntem Alkohol (80 cm³ Alkohol + 120 cm³ Wasser) am Rückfluß verseift. Die Lösung wird heiß filtriert und in der Hitze bis zum Kongoumschlag mit konz. Salzsäure versetzt. Die nach dem Abkühlen abfiltrierte p-Fluorbenzoesäure nimmt man zur Reinigung in 400 cm³ heißer 10%iger Kaliumcarbonatlösung auf, entfärbt mit Kohle und fällt die p-Fluorbenzoesäure nach dem Filtrieren der Lösung in der Hitze durch Zusatz von Salzsäure. Die Ausbeute beträgt 38–40 g, entsprechend 84–89 % d. Th., Schmp. 186°.

In der vorliegenden Zusammenstellung wurden in erster Linie die Ergebnisse neuerer Arbeiten betont. Da die Darstellung unter dem Gesichtspunkt der allgemeinen Anwendbarkeit der geschilderten Methoden geschah, wurde bewußt auf die Darlegung spezieller Methoden, die nur in Einzelfällen anwendbar sind, verzichtet. Aus diesen Gründen stellen die gebrachten Literaturhinweise nur einen Auszug aus dem recht ansehnlich angewachsenen Material dar. *Eingeg. 15. Juni 1940* [A. 70].

¹⁰⁸) Organ. Synthesen 13, 52 [1933].