

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

91. Jahrg. Nr. 12

S. 2553—2892

FRITZ SEEL¹⁾ und JOHANN LANGER

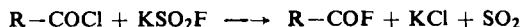
Darstellung von Carbonsäurefluoriden mittels Kaliumfluorsulfins

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 3. März 1958)

Aus den Chloriden gesättigter, ungesättigter und aromatischer Mono- und Di-carbonsäuren lassen sich durch Umsetzen mit Kaliumfluorsulfins die entsprechenden Säurefluoride unter milden Reaktionsbedingungen herstellen.

Durch Einwirkung von flüssigem *Schwefeldioxyd* auf wasserfreies, feinstgepulvertes *Kaliumfluorid* im Rührautoklaven erhält man ein Produkt $\text{KF} \cdot \text{SO}_2$, das als „*Kaliumfluorsulfins*“, $\text{K}^+[\text{SO}_2\text{F}]^-$, betrachtet werden kann. $\text{KF} \cdot \text{SO}_2$ ist, vom Standpunkt der präparativen Chemie gesehen, gewissermaßen ein aktiviertes Kaliumfluorid. Über die Verwendung von Kaliumfluorsulfins zur Darstellung anorganischer Säurefluoride wurde bereits berichtet^{2,3)}. Auch zur Herstellung von *Carbonsäurefluoriden* aus Carbonsäurechloriden kann dieses milde, d. h. bei niedrigen Temperaturen wirksame, empfindliche Molekelbezirke nicht angreifende Fluorierungsmittel sehr vorteilhaft benützt werden. Die Umsetzung verläuft im allgemeinen bereits unterhalb der Siedetemperatur des Wassers nach der Gleichung



In der Tabelle ist eine Auswahl von Carbonsäurefluoriden aufgeführt, welche mittels KSO_2F hergestellt und — abgesehen von Phthalsäuredifluorid⁴⁾ — in der Literatur noch nicht beschrieben worden sind. Sicher ist der Schluß erlaubt, daß es mittels KSO_2F gelingt, alle bekannten Carbonsäurechloride zu fluorieren.

Auf Grund des Parachors, der Geschwindigkeit der Umsetzungen mit Alkoholen und der Reaktionsweise mit Anilin ist auf die symmetrische Form des Phthalsäuredifluorids vom Schmp. 43° geschlossen worden⁴⁾. Im Einklang damit stehen auch die Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen, wie sich durch Vergleich der IR-Spektren des Phthalyldifluorids und der beiden Phthalsäurechloride leicht feststellen

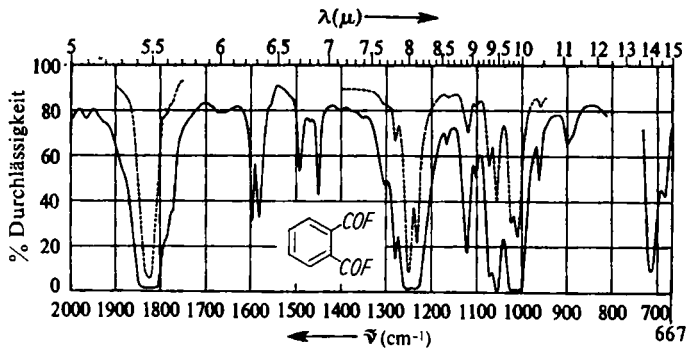
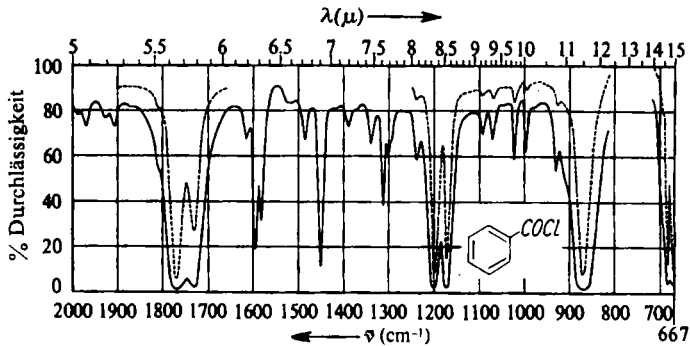
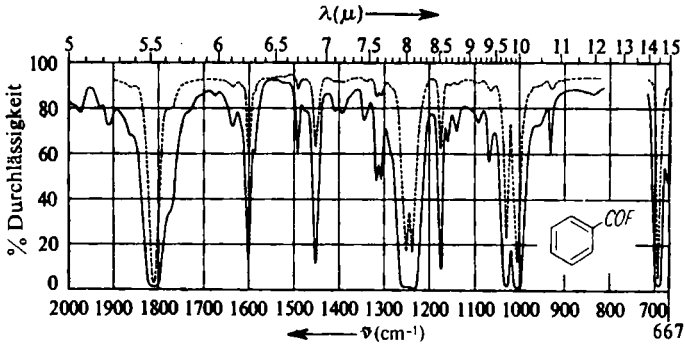
¹⁾ Jetzige Adresse: Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Stuttgart-N, Schellingstr. 26.

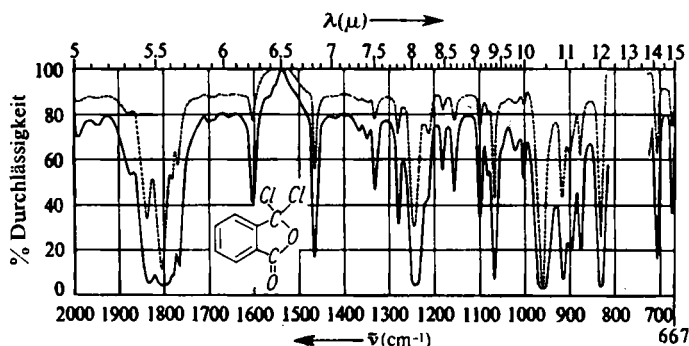
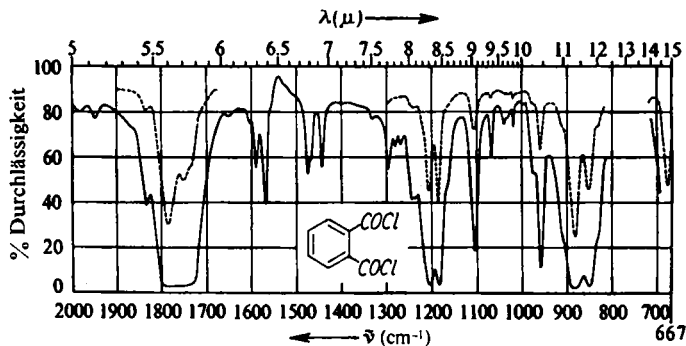
²⁾ F. SEEL, H. JONAS, L. RIEHL und J. LANGER, *Angew. Chem.* **67**, 32 [1955].

³⁾ F. SEEL und L. RIEHL, *Z. anorg. allg. Chem.* **282**, 293 [1955].

⁴⁾ A. T. DANN, W. DAVIES, A. N. HAMBLY, R. E. PAUL und G. S. C. SEMMENS, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 15.

läßt (vgl. Abbild.). So ist z. B. die Folge von Banden im Bereich von $1100-1600\text{ cm}^{-1}$ (die Ringschwingungen zuzuordnen sind) beim Difluorid und *symm.* Dichlorid außerordentlich ähnlich. Die Zunahme der Carbonylfrequenzen beim Übergang $\text{COCl} \rightarrow \text{COF}$ ist bei den Stoffpaaren Benzoylchlorid–Benzoylfluorid und *symm.* Phthalylchlorid–Phthalylfluorid die gleiche. (Die Verdopplung der CO-Bande bei den Säurechloriden kann durch Fermi-Resonanz mit einer CCl -Schwingung bei





IR-Spektren von Benzoylfluorid und -chlorid, Phthalyl difluorid, *symm.* und *asymm.* Phthalsäuredichlorid.

Lösungsmittel: CCl_4 , Konzentration: 10 (—) bzw. 2.5 Gew.-% (-----), Schichtdicke 180μ

880 cm^{-1} gedeutet werden.) Da auch der Ringschluß im Falle des *asymm.* Dichlorids eine Erhöhung der CO-Frequenz zur Folge hat, müßte eine noch stärkere Erhöhung beim Difluorid zu beobachten sein, wenn dieses die Anhydridstruktur hätte.

Für die Ermöglichung der Aufnahme der IR-Spektren und deren Diskussion danken wir Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU und Herrn Dozent Dr. H. J. BECHER.

Carbonsäurefluoride, die sich aus den entsprechenden Chloriden durch Umsetzung mit Kaliumfluorsulfat darstellen lassen

Fluorid	Formel	Mol.- Gew.	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	% F Ber.	% F Gef.	Schmp. des Amids (°C) gef.	Lit.
Capronsäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{COF}$	118.2	fl.	115.5—116.5/745	16.08	15.82	100.5	99
Undecansäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{COF}$	188.3	fl.	100—100.5/12	10.09	9.91	99	—
Laurinsäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{COF}$	202.3	fl.	119—120/12	9.39	9.32	102	102
Palmitinsäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{14} \cdot \text{COF}$	258.4	fl.	166—168/11	7.35	7.17	104	104—105
Stearinsäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{16} \cdot \text{COF}$	286.5	fl.	169—169.5/11	6.63	6.75	108.5	108.5—109
Crotonsäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COF}$	88.1	fl.	81—82/745	21.57	21.50	—	—
Δ^{10} -Undecensäurefluorid	$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{COF}$	186.3	fl.	100/12	10.21	10.28	87	87
Ölsäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COF}$	284.5	fl.	184—186/12	6.68	6.43	—	—
Sorbinsäurefluorid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COF}$	114.1	fl.	40—41/12	16.65	16.64	168	168
Bernsteinsäuredifluorid	$[\text{CH}_2]_2(\text{COF})_2$	122.1	fl.	47/12	31.14	31.66	226—227	226.5—227*
Adipinsäuredifluorid	$[\text{CH}_2]_4(\text{COF})_2$	150.1	fl.	82/12	25.32	25.38	—	—
Zimtsäurefluorid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COF}$	150.2	31—31.5	108/12	12.65	12.50	147.5	147.5
Salicylsäurefluorid	$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COF}$	140.1	fl.	54/12	13.56	12.30	—	—
Phthalsäurefluorid	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COF}]_2$	170.1	43	100—102/13	22.34	22.16	—	—

* Schmp. des Amids

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Stets wurden die entsprechenden Säurechloride ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels mit 200 g 90 mol-proz. Kaliumfluorsulfinat pro 1 g-Atom „aktives“ Chlor gemischt und im Destillationskolben mit Kühler, Vorlage und Gasentbindungsrohr bei Normaldruck auf 80° (Badtemperatur) erhitzt. (Lediglich im Falle der Umsetzung von Phthalsäurechlorid wurde auf 100° erwärmt.) Das Ende der Umsetzungen konnte am Aufhören der Entwicklung von Schwefeldioxyd bequem erkannt werden. (Die Reaktionen benötigten in keinem Falle mehr als 30–45 Min.) Hiernach wurden die gebildeten Fluorverbindungen im Wasserstrahl- bzw. Ölpumpenvakuum abdestilliert und schließlich rektifiziert. Die Ausbeuten betragen in der Regel 80–95 %. Lediglich das Malonyldifluorid – das bereits bei Raumtemperatur aus Malonyldichlorid und Kaliumfluorsulfinat gebildet wird – konnte nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden, da es ebenso unbeständig ist wie das Säurechlorid. Zur Identifizierung wurden die Produkte analysiert und in die zugehörigen Säuren bzw. Amide oder Anilide übergeführt. Die dargestellten Säurefluoride besitzen je nach ihrer Flüchtigkeit einen mehr oder minder stechenden Geruch; die niedrig siedenden Vertreter dieser Stoffklasse wirken auf Augen und Nase heftig reizend. Bei 12 Torr liegen die Siedepunkte der Fluoride der höheren Monocarbonsäuren etwa 20° tiefer als die Siedepunkte der Chloride.

WOLFGANG KNOBLOCH

Pharmakologisch wirksame Benzimidazole, III¹⁾**Synthese von substituierten Benzimidazolen
mit potentieller Antitumorwirkung**Aus dem Institut für Medizin und Biologie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 10. Juni 1958)

Es wird die Synthese von in 2-Stellung mit N-Lost, in 5- bzw. 5.6-Stellung mit Chlor substituierten Benzimidazolen beschrieben. Eine verbesserte Darstellungsmethode für das 1.2-Dichlor-4.5-diamino-benzol wird mitgeteilt.

Bei der Suche nach neuen cytostatisch wirksamen Substanzen wurde eine Reihe von Benzimidazolderivaten untersucht²⁾. Die Verbindungen sind wenig toxisch und zeigen je nach Beschaffenheit und der Stellung der Substituenten verschiedenartige pharmakologische Wirkung. Es interessierte insbesondere die Substitution in

¹⁾ II. Mittel.: W. KNOBLOCH und K. RINTELEN, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 291/63, 180 [1958].

²⁾ K. RINTELEN und W. KNOBLOCH, Acta biologica et medica Germanica I/1/109 [1958].