

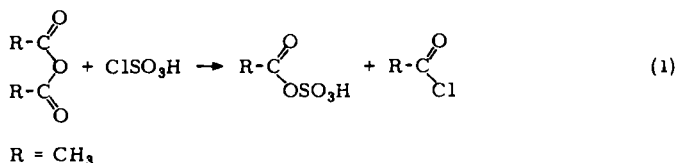
MAX SCHMIDT und KARL E. PICHL

Notiz zur einfachen Darstellung von Carbonsäurechloriden und -fluoriden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 26. September 1964)

Im Rahmen der Untersuchung gemischter Säureanhydride mit Schwefelsäure als einem Partner haben wir auch die Synthese reiner Acetylschwefelsäure studiert. In diesem Zusammenhang wurde eine Reaktion zwischen Acetanhydrid und Chloroschwefelsäure gefunden, die nach der Gleichung



verläuft¹⁾. Dieses Reaktionsprinzip scheint recht allgemein anwendbar zu sein und eignet sich ausgezeichnet zur präparativen Darstellung organischer Acylhalogenide. Die primär gebildeten Acylschwefelsäuren lagern sich dabei in der Regel erwartungsgemäß mehr oder weniger vollständig in die viel beständigeren α -Sulfocarbonsäuren um.

Für Säurehalogenide gibt es bereits eine Reihe bewährter Darstellungsverfahren. Sie weisen aber nicht selten erhebliche Nachteile auf (z. B. unbefriedigende Ausbeuten, Anwendung hoher Temperaturen bzw. Drucke, Verwendung von Katalysatoren, Verunreinigung der Produkte mit Ausgangsmaterialien usw.). Das neue Verfahren, das die Halogenide mit nur geringem apparativem Aufwand ohne die erwähnten Nachteile in sehr guten Ausbeuten und ausgezeichneter Reinheit liefert, kann deshalb, besonders im Laboratorium, manchmal wohl mit Vorteil angewandt werden. Es sei daher, ohne auf den Mechanismus einzugehen, als einfache präparative Möglichkeit kurz beschrieben.

1. Chloride

In einem mit Rührmagneten und Tropftrichter (durch ein CaCl₂-Rohr gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossen) versehenen Zweihalskolben werden 0.25 Mol *Säureanhydrid* bei ca. -5° unter Kühlen und Rühren mit 0.20 Mol *Chloroschwefelsäure* tropfenweise versetzt. Der zweite Kolbenhals ist über eine oder zwei mit CO₂/Trichloräthylen auf -78° gekühlte Vorlagen mit einer Ölpumpe verbunden. Nach beendeter ClSO₃H-Zugabe wird unter Evakuieren die gewöhnlich gelb gefärbte Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. In den Vorlagen sammelt sich das gebildete Säurechlorid. Von etwa mit übergegangenem Anhydrid kann es durch einmalige einfache fraktionierte Destillation leicht in reiner Form abgetrennt werden. Reinausbeuten (bez. auf Chloroschwefelsäure): CH₃COCl $\sim 95\%$, C₂H₅COCl $\sim 95\%$,

¹⁾ M. SCHMIDT und K. E. PICHL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ $\sim 95\%$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (unter Zusatz von Methylenchlorid als Lösungsmittel!) $\sim 65\%$ (mit aromatischen Säureanhydriden verläuft die Umsetzung wegen Nebenreaktionen weniger glatt).

2. Fluoride

Wie oben werden 0.25 Mol Säureanhydrid mit 0.20 Mol Fluorschwefelsäure umgesetzt. Ausbeuten (bez. auf FSO_3H): CH_3COF $\sim 90\%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COF}$ $\sim 90\%$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COF}$ $\sim 90\%$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$ (unter Zusatz von Methylenchlorid als Lösungsmittel) $\sim 75\%$.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.