

# Über 2,4-Difluorzimtsäure

Von

**Gunther Lock<sup>1</sup>**

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

Aus 2,4-Difluortoluol wurden nach üblichen Methoden 2,4-Difluorbenzaldehyd und 2,4-Difluorzimtsäure hergestellt.

Die Herstellung von Difluortoluolen aus den entsprechenden Toluylendiaminen nach dem *Schiemann*-Verfahren erfolgt nur mit geringen Ausbeuten<sup>2</sup>, es ist daher zweckmäßiger, die beiden Fluoratome stufenweise in den Benzolkern einzuführen. Das leicht zugängliche 2-Fluor-4-nitrotoluol<sup>3, 4</sup> kann mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in 2-Fluor-4-aminotoluol<sup>3, 4, 5</sup> übergeführt werden, in dem die Aminogruppe in guten Ausbeuten durch ein weiteres Fluoratom ersetzt werden kann. 2,4-Difluortoluol<sup>5</sup> gibt mit Kaliumpermanganat 2,4-Difluorbenzoesäure, während durch Bromierung in der Siedehitze und folgende Behandlung mit schwach rauchender Schwefelsäure 2,4-Difluorbenzaldehyd erhalten wird, der nach der *Perkinschen* Zimtsäuresynthese 2,4-Difluorzimtsäure liefert.

## Experimenteller Teil

*2-Fluor-4-nitrotoluol*: 76 g 4-Nitro-2-aminotoluol (Schmp. 107°)<sup>6</sup> wurden mit 120 ccm konz. Salzsäure und der berechn. Menge Natriumnitrit bei — 5° diazotiert, 250 ccm Borfluorwasserstoffsäure hinzugefügt, das ausgefallene Diazoniumborfluorid abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen; der Zersetzungspunkt lag bei etwa 128°.

$C_7H_6BF_4N_3O_2$  (271). Ber. N 15,5. Gef. N 14,7.

<sup>1</sup> Anschrift: Welwyn Garden City (Hertfordshire, England) 122 Sweet Briar.

<sup>2</sup> *G. Schiemann* und *R. Pillarsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 3035 (1929); *G. Lock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2253 (1936).

<sup>3</sup> *F. C. Schmelkes* und *M. Rubin*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1631 (1944).

<sup>4</sup> *E. L. Bennett* und *C. Niemann*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1800 (1950).

<sup>5</sup> *J. H. Brown*, *C. W. Suckling* und *W. B. Whalley*, J. chem. Soc. [London] **1949 S**, 95.

<sup>6</sup> *F. Ullmann* und *E. Grether*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 337 (1902).

Das Diazoniumborfluorid wurde mit 280 g Seesand vermischt, im Vak. durch Erwärmen zersetzt und das erstarrende Destillat aus Alkohol umkristallisiert: 31 g 2-Fluor-4-nitrotoluol<sup>3, 4</sup> in hellgelben Nadeln vom Schmp. 35° (40% d. Th.).

$C_7H_6FNO_2$  (155,1). Ber. N 9,03. Gef. N 9,4.

*2-Fluor-4-aminotoluol*: 39 g 2-Fluor-4-nitrotoluol wurden mit einer Lösung von 200 g krist. Zinn(II)-chlorid in 200 ccm HCl ( $d = 1,18$ ) auf dem Wasserbad reduziert, mit NaOH übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, getrocknet und im Vak. destilliert; Ausb.: 22 g (70% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 93°, Schmp. 37° (aus Alkohol)<sup>3, 4, 5</sup>.

$C_7H_8FN$  (125,1). Ber. N 11,2. Gef. N 11,34.

*2-Fluor-4-acetaminotoluol*: Gleiche Mengen Amin und Acetanhydrid wurden aufgeköcht und mit heißem Alkohol versetzt, Schmp. 128°.

$C_9H_{10}FNO$  (167,1). Ber. N 8,4. Gef. N 8,6.

*2,4-Difluortoluol*: 50 g 2-Fluor-4-aminotoluol wurden wie oben diazotiert und mit Borflußsäure umgesetzt: 75 g Diazoniumsalz vom Zersetzungspunkt etwa 116°.

$C_7H_6BF_5N_2$  (223,8). Ber. N 12,5. Gef. N 11,54.

Das Diazoniumborfluorid wurde im Ölbad bei 200—250° zersetzt, das Destillat ausgeäthert, die äther. Lösungen mit Lauge und mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert, Ausb. 28 g (57% d. Th.) vom Sdp.<sub>743</sub> 112°<sup>5</sup>.

$C_7H_6F_2$  (128,1). Ber. F 29,69. Gef. F 28,7.

*2-Fluor-4-hydroxytoluol*: Das durch Filtrieren vom Diazoniumborfluorid erhaltene Filtrat ergab nach Destillation mit Wasserdampf 4 g 2-Fluor-4-hydroxytoluol vom Sdp.<sub>745</sub> 170—175°<sup>4, 5</sup>.

$C_7H_7FO$  (126,1). Ber. F 15,08. Gef. F 14,41.

*2,4-Difluorbenzoesäure*: 5 g 2,4-Difluortoluol lieferten nach mehrstündigem Kochen mit einer Lösung von 13 g  $KMnO_4$  in 300 ccm Wasser 3,2 g 2,4-Difluorbenzoesäure vom Schmp. 185° (62% d. Th.).

$C_7H_4F_2O_2$  (158,1). Ber. Molgew. 158. Gef. Molgew. 148 (durch Titration).

*Silbersalz*: 1 g Carbonsäure wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat versetzt.

$C_7H_3AgF_2O_2$  (264,9). Ber. Ag 40,6. Gef. Ag 39,63.

*2,4-Difluor-benzaldehyd*: 6,4 g 2,4-Difluortoluol wurden zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stdn. mit 6 ccm Brom versetzt (Gew.-Zunahme: 7,3 g). Das Reaktionsprodukt wurde mit einem Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) und 10 ccm Oleum (mit 65% Anhydridgehalt) 6 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, auf Eis gegossen, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und der Rückstand im Vak. destilliert: 3 g 2,4-Difluor-benzaldehyd (43% d. Th.)

$C_7H_4F_2O$  (142,1). Ber. F 26,7. Gef. F 26,11.

2,4-Difluorbenzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von bittermandelöartigen Geruch, die bei 11 Torr bei 62—63° siedet und durch Abkühlung

zu farblosen Kristallnadeln vom Schmp. 2—3° erstarrt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat können 89% d. Th. an 2,4-Difluorbenzoesäure (Schmp. 185°) erhalten werden.

*Semicarbazon*: 0,4 g Aldehyd, 0,5 g Natriumacetat und 0,35 g Semicarbazid-hydrochlorid geben beim Erhitzen in wäßrig-alkohol. Lösung farblose Kristalle vom Schmp. 245° (korr.).

$C_8H_7F_2N_3O$  (199,2). Ber. N 21,08. Gef. N 21,17.

*2,4-Difluorzimtsäure*: 2 g Aldehyd wurden mit 0,7 g Natriumacetat und 2,1 g Acetanhydrid im Ölbad auf 180° erhitzt. Auskochen mit Sodalösung und Ansäuern der Auszüge lieferten 2 g 2,4-Difluorzimtsäure in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 206° (korr.), (77% d. Th.).

$C_9H_6F_2O_2$  (184,1). Ber. Molgew. 184. Gef. Molgew. 183.