

480. Günther Schiemann und Robert Pillarsky:
Über aromatische Fluorverbindungen, V. Mitteil.¹⁾: Die Difluor-
benzole; mit einem Anhang: Analytische Erfahrungen.

(Eingegangen am 28. Oktober 1929.)

Die Untersuchung der drei isomeren Difluor-benzole mit ihrem Gehalt von 33% Fluor im Molekül schien uns mehr Aufschluß über den Einfluß des aromatisch gebundenen Fluors geben zu können, als man von anderen Verbindungen mit geringerem Fluorgehalte erwarten darf. Zunächst sollte festgestellt werden, welche Wirkung ein zweites Fluor-Atom am Benzolkern auf physikalisch-optische Konstanten und sonstige Eigenschaften ausübt; denn durch die physikalischen Messungen am Fluor-benzol selbst, die von verschiedenen Forschern vorgenommen worden sind und über die der eine von uns kürzlich eine Zusammenstellung gegeben hat²⁾, kennt man den Einfluß des ersten Fluors, das in das Molekül des Benzols eingeführt worden ist, ziemlich gut, während höherfluorierte Benzol-Abkömmlinge so wenig untersucht worden sind, daß es nicht möglich ist, bestimmte Folgerungen zu ziehen. Weiterhin gaben uns die Difluor-benzole Gelegenheit, die Anwendungs-Möglichkeiten des Borfluorid-Verfahrens³⁾ nach mehreren Richtungen hin zu prüfen. Schließlich ist durch ihre nähere Kenntnis die Darstellung noch höher fluorierte Verbindungen vorbereitet. Deren Eigenschaften könnten über die Beziehungen von Fluor zu Kohlenstoff Grundlegendes aussagen lassen.

Von den Difluor-benzolen war lange Zeit nur die *p*-Verbindung bekannt, die O. Wallach und Fr. Heusler⁴⁾ aus dem Diazopiperidid des *p*-Fluor-anilins darstellten. Erst 1913 wurde ihre Darstellung durch F. Swarts⁵⁾ wieder aufgenommen, der den Schmp., genauen Sdp., wie auch Dichte, Brechungs exponenten, Verbrennungs- und Bildungswärme⁶⁾ bestimmte. Der gleiche Forscher erhielt später⁷⁾ *m*-Difluor-benzol durch Diazotieren von *m*-Fluor-anilin in flußsaurer Lösung und konnte auch von diesem Isomeren einige Konstanten bestimmen. Aber *o*-Fluor-anilin konnte bisher nicht in *o*-Difluor-benzol übergeführt werden.

Wir sind nun auf drei Wegen zu Difluor-benzolen gekommen, und zwar ausgehend von Phenylendiamin (für *m*- und *p*-), von Nitranilin (*o*-, *m*-, *p*-) und von Fluor-benzol (*p*- und *o*-). Es gelang uns, das Borfluorid-Verfahren auf die diazotierbaren Phenylendiamine zu übertragen und so die beiden bisher zwar bekannten, aber nur auf dem umständlichen Wege über Fluor-benzol zugänglichen Difluor-benzole unmittelbar aus ihren Phenylendiaminen darzustellen; denn die Niederschläge, die nach dem Diazotieren durch Borfluorwasserstoffsäure ausgefällt wurden, stellten zwar keine reinen Phenylen-bisdiazoniumborfluoride dar, ließen sich aber gut trocknen, wenn sie sorgfältig ausgewaschen wurden, und eigneten sich dann zur trocknen Zersetzung. Diese verlief wenigstens teilweise nach der Gleichung: $\text{BF}_4[\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2]\text{BF}_4 \rightarrow \text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{F} + 2\text{N}_2 + 2\text{BF}_3$ unter Stickstoff- und Bortrifluorid-Entwicklung. Diese gleichzeitige Einführung

¹⁾ IV. Mitteil.: B. **62**, 1805 [1929].

²⁾ G. Schiemann, Habilitationsschrift, Hannover 1929, S. 50—57.

³⁾ Mitteil. I: G. Balz und G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927].

⁴⁾ O. Wallach, Fr. Heusler, A. **243**, 224 [1888].

⁵⁾ F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences **1913**, 241; C. **1913**, II 761.

⁶⁾ C. **1919**, III 782.

⁷⁾ F. Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 154—165 [1915]; C. **1916**, I 206.

zweier Fluoratome in den Benzolkern hat den besonderen Vorteil, daß die so erhaltenen Difluor-benzole frei von Isomeren sind. Sie wird sich stets empfehlen, wenn die betreffenden Diamine leicht zu beschaffen sind.

Ferner gelang es nach anfänglichen Schwierigkeiten, aus den bereits in der 1. Mitteilung beschriebenen Nitrophenyl-diazoniumborfluoriden⁸⁾ die Fluor-nitro-benzole darzustellen. Ihre trockne Zersetzung ließ sich nämlich durch Zumischen von Sand so ruhig gestalten, daß *p*- und *m*-Fluor-nitro-benzol und sogar *o*-Fluor-nitro-benzol, das ohne Sand gar nicht zu erhalten war, frei von Isomeren dargestellt werden konnten. Durch Reduktion dieser Nitroverbindungen wurden dann die drei Fluor-aniline gewonnen; auf sie konnte wiederum das Borfluorid-Verfahren angewendet werden. Hervorzuheben ist, daß auch beim *o*-Fluor-anilin, das wir erstmalig frei von *p*-Fluor-anilin dargestellt zu haben glauben, unser Verfahren anwendbar war, während die früheren Methoden zur Einführung von Fluor hier versagten. Es mag daran erinnert werden, daß es sich auch zur Gewinnung anderer *o*-Derivate bewährt hat⁹⁾. Inzwischen hat auch Th. de Crauw¹⁰⁾ *m*-Fluor-nitro-benzol aus *m*-Nitranilin unmittelbar dargestellt, dabei aber nur eine Ausbeute von 25% erhalten, während das Borfluorid-Verfahren uns über 40% (bezogen auf Nitranilin) lieferte.

Um größere Mengen der Fluor-aniline, insbesondere von *o*-Fluor-anilin, in die Hände zu bekommen, wurde endlich Fluor-benzol nitriert, und zwar mit dem Ziele, die Ausbeute an *o*-Fluor-nitro-benzol zu steigern. Wie schon A. F. Holleman¹¹⁾ fand und später F. Swarts¹²⁾ bestätigte, bildet sich bei der Nitrierung von Fluor-benzol unter gewöhnlichen Bedingungen fast nur *p*-Fluor-nitro-benzol. Da sich nun auch in anderen Fällen zur Erhöhung der Ausbeute an *o*-Nitroprodukten die Anwendung von Acetylnitrat bewährt hatte, wurde versucht, mit diesem Nitrierungsmittel *o*-Fluor-nitro-benzol aus Fluor-benzol darzustellen, was auch gelang; aber selbst hierbei entstand viel *p*-Verbindung.

Diese Beobachtung steht im Einklang damit, daß F. Swarts¹³⁾ bei der Nitrierung von Fluor-benzol mit Salpetersäure unter Phosphorpentoxyd-Zusatz ebenfalls nur wenig *o*-Fluor-nitro-benzol erhalten hat. Beim genauen Nacharbeiten seiner Vorschrift ergab sich zwar *o*-Produkt, jedoch nie so viel, wie von Swarts angegeben worden ist. Auch war das so erhaltene *o*-Fluor-nitro-benzol nicht ganz frei von *p*-Verbindung. Dies zeigte der Vergleich mit reinem *o*-Fluor-nitro-benzol aus *o*-Nitranilin. Ebenso dürfte das von A. F. Holleman und von F. Swarts als rein angesprochene *o*-Fluor-nitro-benzol noch geringe Mengen der *p*-Verbindung enthalten haben, wie aus den von ihnen angegebenen Siedepunkten hervorgeht.

Die reinen Fluor-nitro-benzole siedeten: *p*- unter 14 mm bei 86.6°, unter 757 mm bei 204°; *m*- unter 19 mm bei 86.0°; *o*- unter 11 mm bei 86–87°.

Das durch Reduktion erhaltene *p*-Fluor-anilin vom Sdp.₇₆₇ 184–186° (Pikrat: Zers.-Pkt. 214°, Benzoylverbindung: Schmp. 185.5°, *p*-Nitro-benzoylverbindung: Schmp. 180.5°, salzsaures Salz sublimierbar) lieferte *p*-Fluor-phenyl-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 154° und von ausgezeich-

⁸⁾ I. Mitteil., S. 1189.

⁹⁾ *o*-Fluor-phenol, Mitteil. III: B. **62**, 1795, 1798 [1929]; 3.4.4'-Trifluor-diphenyl, Mitteil. II und IV: B. **61**, 1409 [1928] u. B. **62**, 1812 [1929].

¹⁰⁾ Th. de Crauw, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 1061 [1929]; C. **1929**, II 2037.

¹¹⁾ A. F. Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 261 [1903].

¹²⁾ F. Swarts, eb. enda **33**, 263 [1913]. ¹³⁾ F. Swarts, ebenda **33**, 270ff. [1913].

meter Haltbarkeit. Obwohl es durch trockne Zersetzung in *p*-Difluorbenzol übergeführt werden konnte, ließ es sich nicht analysieren, sondern ergab Stickstoff-Werte, die nur $\frac{1}{3}$ bis höchstens $\frac{1}{2}$ der berechneten Menge betrug. Deshalb wurde auch bei dem auf gleiche Weise aus *o*-Fluoranilin vom Sdp.₁₁ 58°, Sdp.₇₈₇ 174.5° erhaltenen *o*-Fluorphenyl-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 159° auf eine Analyse verzichtet. Übrigens ist die Ausbeute an diesem Borfluorid nicht so groß wie die bei anderen Diazoniumborfluoriden infolge der größeren Löslichkeit des Salzes in Wasser oder verd. Borfluorwasserstoffsäure. Auch andere Diazoniumborfluoride, die *o*-ständiges Fluor enthalten, sind auffallend leicht löslich. Die trockne Zersetzung von *o*-Fluorphenyl-diazoniumborfluorid lieferte das bisher unbekannte *o*-Difluorbenzol. Dieses stellt wie seine Isomeren eine farblose Flüssigkeit von benzol-ähnlichen Eigenschaften und fluorbenzol-ähnlichem aromatischem, etwas stechendem Geruche dar und siedet unter 751 mm bei 90–91°; sein Schmp. liegt bei –34°. Daß den bisherigen Bearbeitern die Darstellung gerade dieses Isomeren nicht gelungen ist, hat seinen Grund wohl darin, daß es sehr empfindlich ist gegen Überhitzung und diese sich bei den alten Darstellungsverfahren nicht vermeiden läßt. Dagegen scheint das reine *o*-Difluorbenzol, ähnlich wie die *m*- und *p*-Verbindung, durchaus haltbar zu sein; eine eingeschmolzene Probe hat sich seit etwa 6 Monaten unverändert gehalten. Es ist in stärkerem Maße hygroskopisch als die Isomeren oder Fluorbenzol selbst und wird infolgedessen beim Stehen an der Luft bald trübe. Die Trübung läßt sich durch Calciumchlorid beseitigen. Vielleicht hängt mit dieser Empfindlichkeit gegen Spuren von Wasser zusammen, daß offen aufbewahrte Proben nach kurzer Zeit (etwa 3 Tagen) einer Selbstzersetzung anheim fallen. Ein deutlicher Geruchs-Unterschied, wie ihn J. Narbutt¹⁴⁾ für Dihalogenbenzole gefunden hat, besteht bei den drei Difluorbenzolen nicht. Der Einfluß des aromatisch gebundenen Fluors auf den Geruch scheint überhaupt gering zu sein; denn auch Fluorbenzol riecht sehr ähnlich wie Benzol.

Nebenbei sei erwähnt, daß auch versucht wurde, von monoacetyliertem *o*-Phenylendiamin, das durch katalytische Reduktion von *o*-Nitroacetanilid mit kolloidalem Platin dargestellt wurde, zu *o*-Fluoracetanilid und über dieses zu *o*-Difluorbenzol zu kommen. Jedoch gelang unter den für das Borfluorid-Verfahren nötigen Bedingungen die Diazotierung der Acetylverbindung nicht.

Da in den Difluorbenzolen eine vollständige Isomeren-Reihe einfacher Fluorverbindungen zur Verfügung stand, wurden ihre Brechungsexponenten gemessen, um den refraktometrischen Wert des aromatisch gebundenen Fluors zu bestimmen.

Die Messung von Brechungsexponenten ist bereits von F. Swarts¹⁵⁾ an einigen aromatischen Fluorverbindungen vorgenommen worden und an Fluorbenzol selbst schon früher von C. Pulfrich, sowie J. H. und D. Gladstone¹⁶⁾.

Unsere Messungen sind in der Tabelle auf S. 3038 zusammengestellt. Die am Fluorbenzol bestimmten Werte weichen ein wenig von den älteren Messungen ab, dagegen sind die von Swarts an *m*- und *p*-Difluorbenzol

¹⁴⁾ J. Narbutt, B. **52**, 1034 [1917].

¹⁵⁾ F. Swarts, Journ. Chim. physique **20**, 30 ff. [1922]; C **1923**, III 917/18.

¹⁶⁾ C. Pulfrich, A. **243**, 222 [1888]; J. H. Gladstone u. D. Gladstone, Jahresber. Chem. **1891**, 337.

festgestellten Werte fast identisch mit den unsrigen. Zur Berechnung der Atomrefraktion des Fluors konnten die Fluor-nitrobenzole und das gemessene Fluor-anilin nicht herangezogen werden, weil die Refraktionswerte des Stickstoffs noch nicht sicher genug bekannt sind. Für $H\alpha$ ergibt sich die Atomrefraktion des Fluors¹⁷⁾: aus Fluor-benzol zu 0.98, *o*-Difluor-benzol 1.15, *m*-Difluor-benzol 1.08, *p*-Difluor-benzol 0.99; also etwa zu 1. Für die D-Linie des Na-Lichtes ist die Übereinstimmung nicht so gut: für Fluor-benzol 0.49, *o*-Difluor-benzol 0.88, *m*-Difluor-benzol 0.81, *p*-Difluor-benzol 0.71. Hier scheint das zweite Atom Fluor bereits einen größeren Einfluß zu haben als das Fluor des Fluor-benzols selbst. Auf eine Gegenüberstellung „berechneter“ und „gefundenen“ Werte für die Mol.-Refraktionen und -Dispersionen ist zunächst verzichtet worden.

Außer den in der Tabelle der Brechungsexponenten aufgeführten Dichten um 20° wurden auch die Dichten der drei Difluor-benzole bei 25° gemessen, und zwar wurde gefunden: für *o*-Difluor-benzol 1.1496, für *m*-1.1473, für *p*-1.1632. Aus ihnen berechnen sich die Molekularvolumina bei 0° nach der von R. Lorenz¹⁸⁾ angegebenen Formel zu: *o*-76.9, *m*-75.9, *p*-75.4. Hieraus folgt ein Fluor-Volumen von 9.4–10.1, also ein gleiches wie sich aus der Dichte des Fluor-benzols errechnet ($d_4^{25} = 1.0244$, entspr. $V_{0\text{Fluor}} = 9.6$)^{18a)}. Die Dichte von *m*- und *p*-Difluor-benzol wurde auch an den festen Stoffen bei –78.5° und –195° gemessen, woraus sich Molekularvolumina berechnen, die eine Schätzung des Fluor-Volumens um 9 bzw. um 10 ergeben. Für diese Messungen ist Frl. Dipl.-Ing. E. Wünnenberg bestens zu danken; die Ziffernwerte werden von ihr an anderer Stelle veröffentlicht werden.

¹⁷⁾ Berechnet mit den Refraktionswerten für C, H u. N nach Landolt-Börnstein, III. Aufl., S. 264.

¹⁸⁾ R. Lorenz, Ztschr. anorgan. Chem. **94**, 240 [1916]:
$$V_0 = \frac{V}{0.77 + 0.64 T/T_s}$$

^{18a)} Auch aus Fluor-diphenylen ergab sich ein gleiches Fluor-Volumen, vergl. Mitteil. IV., B. **62**, 1808 [1929].

Tabelle.

Name	Mol.-Gew.	t°	d ₄ ^t	n _d ^t	n _D ^t	n _p ^t	n _y ^t	M _a	M _D	M _p –M _a	M _p –M _a
Fluor-benzol	96	20	1.0244	1.46162	1.46673	1.47622	1.48493	25.74	25.95	+0.70	+1.11
<i>o</i> -Difluor-benzol	114	18	1.1599	1.44109	1.44506	1.46613	—	25.96	26.16	+1.27	—
<i>m</i> -Difluor-benzol	114	18	1.1552	1.43626	1.44035	1.44894	1.45225	25.82	26.03	+0.65	+0.76
<i>p</i> -Difluor-benzol	114	18	1.1684	1.43837	1.44225	1.45132	1.45608	25.63	25.83	+0.66	+0.90
<i>p</i> -Fluor-nitro-benzol	141	20	1.3300	1.52471	1.53156	1.54876	1.56567	32.47	32.85	+1.24	+2.10
<i>m</i> -Fluor-nitro-benzol	141	19	1.3254	1.52007	1.52622	1.54281	1.55889	32.23	32.55	+1.18	+1.09
<i>p</i> -Fluor-anilin	111	20	1.1725	1.53618	1.53945	1.56078	1.57344	29.53	29.68	+1.12	+1.69

Der Beschreibung der Versuche ist ein kurzer Anhang angefügt über Verbesserungen bei der Stickstoff-Bestimmung in Diazoniumborfluoriden, sowie über Erfahrungen bei der Analyse von aromatischen Fluorverbindungen.

Beschreibung der Versuche.

m-Difluor-benzol⁷⁾.

(Zum Teil gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. W. Schüth.)

In Anlehnung an E. Täuber und F. Walder¹⁹⁾ wurden 18 g salzsaures *m*-Phenylendiamin in eine Lösung von 15 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser und 80 ccm rauchender Salzsäure, zu der die doppelte Menge Eis hinzugefügt war, unter kräftigem Turbinieren und guter Außenkühlung eingetragen. Nach 5 Min. wurden 85 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure²⁰⁾ hinzugefügt; der entstandene Salzbrei wurde sogleich abgesogen, mit halbkonzentrierter Borfluorwasserstoffsäure, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.4020 g Sbst.: 19.5 ccm N (22°, 747 mm).

$C_6H_7N_3B_2F_8$ (306). Ber. N 18.3.

$C_6H_7N_3B_2F_8$ (219). Ber. (Diazo-)N 12.8. Gef. N 14.0.

Das Salz war in Wasser ziemlich löslich, färbte sich zwar am Licht schnell rosa, hielt sich aber im übrigen längere Zeit unzersetzt und zeigte, im Schmelzpunkts-Röhrchen erwärmt, den Zers.-Pkt. 206°. Erhalten wurden 27 g trocknes Salz, beim doppelten Ansatz 50–51 g.

Die trockne Zersetzung von 150 g des Salzes ergab, außer einem dunkelbraunen, sehr leichten, pulverigen Rückstande, der nicht näher untersucht wurde, 24.5 g rohes *m*-Difluor-benzol, das nach mehrmaligem Destillieren 21 g vom Sdp.₇₅₂ 82–83° lieferte, entsprechend 31%, bezogen auf *m*-Phenylendiamin. Der Schmp. wurde im geschlossenen Röhrchen im Kohlensäure-Spiritus-Bad bei –59° gefunden.

d_4^{25} 1.1473, d_4^{18} 1.1552; n_D^{18} 1.43626, n_D^{18} 1.44035, n_D^{18} 1.44894, n_D^{18} 1.45225 (Prisma Id).

p-Difluor-benzol^{4) 5) 6)}.

a) Austechn. *p*-Phenylendiamin: In der beim *m*-Derivat beschriebenen Weise wurden 18 g salzsaures *p*-Phenylendiamin diazotiert. Dabei war schnelles Arbeiten nötig, da sonst starkes Aufschäumen als Zeichen weitgehender Zersetzung der Diazonium-Lösung eintrat. Auch der Zusatz der Borfluorwasserstoffsäure mußte rasch erfolgen. Die doppelte Menge zu verarbeiten, gelang nicht. An trockenem, bräunlichgelbem Salz vom Zers.-Pkt. 186° wurden etwa 25 g erhalten, deren trockne Zersetzung 3.5 g rohes *p*-Difluor-benzol lieferte. Nach 3-maliger Destillation zeigte es den Sdp.₇₆₇ 88.4–88.6° (korr.) und den Schmp. –13°. Ausbeute 3.1 g (entspr. 33%, bezogen auf *p*-Phenylendiamin). Die Ausbeute sank, wenn eine größere Menge zersetzt wurde.

d_4^{25} 1.1632, d_4^{18} 1.1684; n_D^{18} 1.43837, n_D^{18} 1.44225, n_D^{18} 1.45132, n_D^{18} 1.45608 (Prisma Id).

¹⁹⁾ E. Täuber u. F. Walder, B. **30**, 2901 [1897]; vergl. auch Houben-Weyl, IV, 602. (2. Aufl.)

²⁰⁾ Mitteil. I, S. 1187, Anm. 8.

b) Aus *p*-Fluor-anilin (s. u.): Die klare Diazonium-Lösung aus 35 g *p*-Fluor-anilin, 90 ccm konz. Salzsäure und einer kalten konz. Natriumnitrit-Lösung wurde mit 90 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Der Krystallbrei wurde abgesogen, gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen 42 g weißes *p*-Fluorphenyl-diazoniumborfluorid entsprachen einer Ausbeute von 64 $\frac{0}{10}$.

Das Diazoniumsalz ließ sich leicht aus 40° warmem Aceton umkrystallisieren, war gut haltbar und zeigte im Schmelzpunkts-Röhrchen den Zers.-Pkt. 154.5°. Die Stickstoff-Bestimmung ergab stets zu niedrige Werte: anstatt N 13.3 nur 2.7, 2.8, 6.3.

Die trockne Zersetzung von 42 g Diazoniumsalz lieferte 14 g *p*-Difluor-benzol vom Sdp.₇₆₂ 88–89°, entspr. 62 $\frac{0}{10}$, berechnet auf Diazoniumsalz.

Nitrierung von Fluor-benzol mit Acetylnitrat.

Das angewandte Acetylnitrat²¹⁾ wurde jeweilig frisch bereitet durch Mischen gleicher Gewichtsteile Essigsäure-anhydrid und Salpetersäure-anhydrid. Die Ausbeute an letzterem wurde gesteigert durch Vakuum-Destillation des Reaktionsproduktes aus Salpetersäure und Phosphorpentoxyd. Dadurch wurden aus 250 g Salpetersäure ($d = 1.51$) und 500 g Phosphorpentoxyd 115 g Salpetersäure-anhydrid, d. h. 45% (auf angewandte Salpetersäure) erhalten, die etwa 150 g Acetylnitrat vom Sdp.₇₀ 22° ergaben.

Zu 96 g Fluor-benzol wurden unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung 120 g Acetylnitrat tropfenweise zugegeben; als ungefähr $\frac{3}{4}$ des Acetylnitrates eingetropft waren, trat unter starker Wärme-Entwicklung sehr lebhaft Reaktion ein. Nach mehrstdg. Stehen (über Nacht) wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen, darauf die untere Schicht abgetrennt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und bei 22 mm destilliert. Der Vorlauf enthielt, neben Essigsäure und Salpetersäure, etwas Fluor-benzol; dann gingen 55 g *p*-Fluor-nitro-benzol beim Sdp.₂₂ 95–97.5° über, die krystallin erstarrten und bei 22°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 26.5°, schmolzen. Außer einer weiteren Fraktion von 25 g beim Sdp.₂₂ 108–110° wurden schließlich 7 g vom Sdp.₂₂ 110–112° erhalten, die sehr reich an *o*-Fluor-nitro-benzol waren.

Ähnliche Fraktionen wurden bei der in größerem Maßstabe durchgeführten Nitrierung von Fluor-benzol (z. B. 300 g) mit Salpetersäure ($d = 1.52$) unter Phosphor-pentoxyd-Zusatz¹³⁾ erhalten, jedoch stets weniger von den höchstsiedenden, *o*-fluor-nitro-benzol-reichen Produkten.

Darstellung der Fluor-nitro-benzole aus den Nitranilinen.

Die Diazoniumsalze wurden aus den Nitranilinen hergestellt nach Mitteilung I, S. 1189/90. Zum ruhigen Verlauf der oft stürmischen Zersetzung des *p*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorids wurde das Salz mit gereinigtem Seesand im Verhältnis 1:3 vermischt. So wurden aus 160 g Diazoniumsalz, die in Portionen von 20 g zersetzt wurden, nach Wasserdampf-Destillation und Ausäthern 35.5 g *p*-Fluor-nitro-benzol vom Sdp.₁₄ 86.6° (korr.) erhalten, entspr. einer Ausbeute von 51.5%, berechnet auf Diazoniumsalz.

d_4^{25} 1.3297, d_4^{20} 1.3300; n_D^{20} 1.52471, n_D^{20} 1.53156, n_D^{20} 1.54876, n_D^{20} 1.56567 (Prisma II d).

²¹⁾ A. Pictet u. E. Khotinsky, B. 40, 1164 [1907]; E. Hoff, A. 311, 91 [1900].

Ähnlich wurde *m*-Nitranilin dem Borfluorid-Verfahren unterworfen, und aus 70 g Amin wurden 95 g Diazoniumsalz, d. i. 79% d. Th., und daraus 30 g *m*-Fluor-nitro-benzol vom Sdp.₁₉ 86° (54% d. Th.) erhalten.

d_4^{19} 1.3254, n_D^{19} 1.52007, n_D^{19} 1.53622, n_D^{20} 1.54281, n_D^{20} 1.55889 (Prisma II d).

In gleicher Weise wurden durch Zersetzung von je 5 g *o*-Nitrophenyldiazoniumborfluorid, die mit der 5-fachen Menge Sand vermischt wurden, aus im ganzen 115 g 12 g reines *o*-Fluor-nitro-benzol vom Sdp.₁₁ 86–87° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 19%, berechnet auf Diazoniumsalz.

p-Fluor-anilin²²⁾.

Durch Reduktion von 10 g *p*-Fluor-nitro-benzol mit Zinnchlorür und Salzsäure wurden 5.5 g *p*-Fluor-anilin vom Sdp.₇₆₇ 184–186°, Sdp.₇₆₈ 185–187°, Sdp.₇₅₇ 180.5–182.5° erhalten, entsprechend 70% Ausbeute. Mit Eisenfeilspänen wurden aus 130 g *p*-Fluor-nitro-benzol 68 g *p*-Fluor-anilin (entspr. 66%) gewonnen.

d_4^{25} 1.1690, d_4^{20} 1.1725; n_D^{23} 1.53618, n_D^{20} 1.51954, n_D^{20} 1.56078, n_D^{20} 1.57344 (Prisma II d).

Die Acetylverbindung zeigte den von O. Wallach und Fr. Heusler, sowie von A. F. Holleman angegebenen Schmp. 150/51°.

Die Benzoylverbindung, dargestellt aus dem Amin mit Benzoylchlorid und Natronlauge, zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp. 185° und bildete feine, weiße Nadeln.

0.1344 g Sbst.: 0.3572 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.07565 g Sbst.: 6.52 ccm n_{20}^{HCl} ²³⁾.

C₁₃H₁₀ONF (215). Ber. C 72.6, H 4.65, N 6.19. Gef. C 72.5, H 4.45, N 6.03.

Der Schmelzpunkt der *p*-Nitro-benzoylverbindung (aus Alkohol) betrug 180.5° (korrr.); roh: 184°.

Das Pikrat schied sich aus der alkohol. Lösung in feinen, gelben Krystallen ab, die sich bei 198° dunkel färbten und bei 214° zersetzten. Beim Erwärmen trat Verpuffung ein; leicht löslich in kaltem Methylalkohol und Aceton, warmem Alkohol und Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

0.1240 g Sbst.: 0.1918 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.1291 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₂H₉O₇N₄F (340). Ber. C 42.4, H 2.6, N 16.5. Gef. C 42.2, H 2.6, N 16.2.

o-Fluor-anilin.

12 g *o*-Fluor-nitro-benzol wurden mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und nach Alkalisch-machen der Wasserdampf-Destillation unterworfen; das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert, wobei nach 2-maliger Rektifikation 6 g reines *o*-Fluor-anilin vom Sdp.₁₁ 58° (Literatur: Sdp.₁₄ 68.5°²⁴⁾ erhalten wurden, entspr. 63% Ausbeute.

²²⁾ O. Wallach und Fr. Heusler, A. **243**, 222 [1888]; F. Swarts, a. a. O.; I. J. Rinkes, Chem. Weekbl. **9**, 778; C. **1912**, II 1441; A. F. Holleman, Rec. Trav. chim. Pay-Bas **25**, 330 [1906]; C. **1906**, II 1830.

²³⁾ Diese N-Bestimmung wurde nach der Halb-mikromethode von L. Reichel und L. Orthner, Organ.-chem. Praktikum [1929], S. 240ff., durch Hrn. cand. chem. H. Wegner ausgeführt, dem wir dafür bestens danken.

²⁴⁾ I. J. Rinkes, a. a. O. Anm. 22.

Auch aus 11.5 g des *o*-fluor-benzol-reichen Produkts der Nitrierung von Fluor-benzol (s. oben) wurde auf gleiche Weise durch Fraktionierung neben *p*-Fluor-anilin 1 g reines *o*-Fluor-anilin vom Sdp.₁₂ 59–60°, Sdp.₇₅₇ 174.5 bis 176° erhalten.

o-Difluor-benzol.

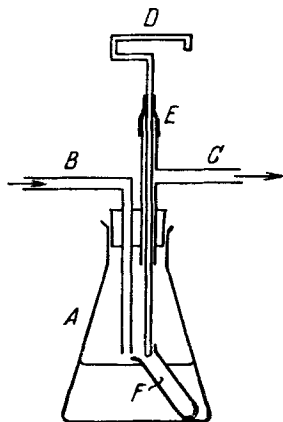
Die klare Diazonium-Lösung aus 7 g *o*-Fluor-anilin, 15 ccm konz. Salzsäure und einer kalten konz. Natriumnitrit-Lösung wurde mit 15 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Der Krystallbrei wurde abgesogen, gewaschen und getrocknet. Es wurden 6 g rosa gefärbtes *o*-Fluor-phenyldiazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 159° erhalten, entspr. einer Ausbeute von 45%. Die trockne Zersetzung ergab etwa 1 g nach mehrmaliger Destillation reines *o*-Difluor-benzol vom Sdp.₇₅₁ 91–92°, entspr. einer Ausbeute von 30%, bezogen auf Diazoniumsalz. Der Schmp. wurde im zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen im Kohlensäure-Alkohol-Gemisch bei –34° gefunden.

d_4^{25} 1.1496, d_4^{18} 1.1599; n_D^{18} 1.44109, n_D^{18} 1.44506, n_D^{18} 1.46613 (Prisma Id).

Analytische Bemerkungen.

a) Stickstoff-Bestimmung in Diazoniumborfluoriden.

Die Zersetzung der Diazoniumborfluoride erfolgte nach E. Wilke-Dörfurt und G. Balz²⁵⁾ durch Schwefelsäure. Im einzelnen wurde ihre Methode zur Stickstoff-Bestimmung folgendermaßen abgeändert:



Anstatt die Substanz in ein Rundfilter einzuwickeln, wird sie in ein Präparaten-Gläschen eingewogen. In dem Kolben A, der durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, befindet sich 50-proz. Schwefelsäure, die durch Kochen von Luft befreit worden ist. Das Zuleitungsrohr B dient zum Einleiten der Kohlensäure und reicht bis kurz über die Oberfläche der Schwefelsäure. Das T-Stück C ist mit seinem wagerechten Ansatzrohr an ein Azotometer angeschlossen, während sein senkrechter Teil einen Glasstab D führt, der von einem gut schließenden Gummischlauch E gehalten wird und dazu dient, das Präparatenglas F mit der eingewogenen Substanz in aufrechter Lage zu halten. Durch Emporziehen von D fällt F um, und die Substanz kommt mit der Säure in Berührung. Es wird zunächst Kohlensäure durch die Apparatur geleitet, bis alle Luft verdrängt ist, dann die Zersetzung durch Emporziehen des Glasstabes eingeleitet; durch Kochen der Schwefelsäure

wird sie vervollständigt, was bei manchen Borfluoriden längere Zeit in Anspruch nimmt. Sie ist beendet, wenn der Stickstoff im Azotometer nicht mehr zunimmt.

Beleg-Analysen: β -Naphthyl-diazoniumborfluorid²⁶⁾: 0.2760 g Sbst.: 26.3 ccm N (18°, 751 mm) (nach Wilke-Dörfurt und Balz). — 0.3100 g Sbst.: 35.99 ccm N (18°, 751 mm). — 0.3015 g Sbst.: 30.1 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{10}H_7N_2BF_4$ (242). Ber. N 11.58. Gef. N 11.05, 11.61, 11.59.

²⁵⁾ E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, B. **60**, 116 [1927].

²⁶⁾ R. Pillarsky, Diplom-Arbeit Hannover 1928; vergl. eine spätere Veröffentlichung.

o-Nitro-phenyldiazoniumborfluorid: 0.3340 g Sbst.: 33.6 ccm N (21°, 758 mm).

(O₂N)C₆H₄N₂BF₄ (237). Ber. (Diazo-) N 11.8. Gef. (Diazo-) N 11.65.

m-Nitro-phenyldiazoniumborfluorid: 0.3355 g Sbst.: 34.1 ccm N (21°, 758 mm).

(O₂N)C₆H₄N₂BF₄ (237). Ber. N 11.8. Gef. N 11.77.

p-Nitro-phenyldiazoniumborfluorid: 0.3635 g Sbst.: 36.8 ccm N (21°, 760 mm).

(O₂N)C₆H₄N₂BF₄ (237). Ber. N 11.8. Gef. N 11.75.

Auch in früheren Mitteilungen angegebene Analysen wurden schon so ausgeführt.

b) Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in aromatischen Fluorverbindungen²⁷⁾.

Im allgemeinen haben sich die aromatischen Fluorverbindungen im Bleichromat-Rohr verbrennen lassen, ohne daß Schwierigkeiten in der Bestimmung des C und H auftraten. Dies haben schon O. Wallach und Fr. Heusler²⁸⁾ berichtet. Ist jedoch viel Fluor im Molekül vorhanden, wie z. B. in den Difluor-benzolen, dann gab ein Chromat-Rohr zwar einwandfreie Werte für Wasserstoff, aber die C-Werte waren stets zu niedrig. Verbrennungen im Kupferoxyd-Rohr ergaben zwar auch dann richtige Kohlenstoffwerte, aber in diesem Falle wurde stets zuviel H gefunden. Es lag also nahe, die Vorteile, die das Bleichromat einerseits und das Kupferoxyd andererseits bieten, durch geeignete Kombination beider auszunützen.

Brauchbare Analysen erhielten wir, wenn die Substanz mit Kupferoxyd im Schiffchen gemischt und das Verbrennungsrohr in seinem vorderen Teil mit Kupferoxyd, im übrigen mit Bleichromat gefüllt wurde. Bei eingewogenen Flüssigkeiten wurde die Öffnung der Kugel mit Kupferoxyd bedeckt. Gute Wirkung zeigte auch das Einhüllen des Bleichromates in Kupferdrahtnetz über die ganze Länge der Beschickung; eine Silberspirale wurde in jedem Falle vorgelegt. Bei Anwesenheit von Stickstoff kam in üblicher Weise eine reduzierte Kupferspirale zur Verwendung. Es sei bemerkt, daß auf diese Weise auch die Analyse anderer aromatischer Verbindungen mit höherem Fluor-Gehalte gelungen ist.

Beleg-Analysen. *m*-Difluor-benzol: 0.1281 g Sbst.: 0.2957 g CO₂, 0.0400 g H₂O.
C₆H₄F₂ (114). Ber. C 63.15, H 3.5. Gef. C 62.93, H 3.5.

o-Difluor-benzol: 0.1461 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0467 g H₂O.
C₆H₄F₂ (114). Ber. C 63.15, H 3.5. Gef. C 63.30, H 3.6.

Hrn. Prof. Dr. A. Skita danken wir wieder für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Hannover, Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule.

²⁷⁾ Wir möchten an dieser Stelle wieder Hrn. A. Felje unsern Dank für seine wertvolle Hilfe sagen.

²⁸⁾ a. a. O., S. 243, Anmerk.