

Mittheilungen.

394. C. L. Jackson und G. T. Hartshorn: Ueber die Einwirkung von Chromhyperfluorid auf Benzoëssäure.

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da das Chromhyperfluorid durch Wasser augenblicklich unter Bildung von Chromsäureanhydrid und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird, unternahmen wir die im Folgenden beschriebenen Experimente, in der Hoffnung, dass organische Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, auf ähnliche Weise wirken und zwar, da Mallet's Dampfdichtebestimmung der Fluorwasserstoffsäure der letzteren die Formel H_2Fl_2 zuweist, dass wir organische Substanzen erhalten würden, in welchen das Sauerstoffatom des Hydroxyls durch zwei Fluoratome wie in der Kieselfluorwasserstoffsäure ersetzt ist.

Unsere Hoffnung erfüllte sich indessen nicht bezüglich der Benzoëssäure, mit welcher wir unsere Untersuchungen begannen, da das Chromhyperfluorid die Hydroxylgruppe völlig intakt liess; andererseits führte uns diese Untersuchung zu einem sehr interessanten Resultat, insofern die Produkte der Reaction Chromfluorid (Cr_2Fl_6) und eine Difluorbenzoëssäure bilden und haben wir demgemäss, soweit wir wissen, zum ersten Mal die directe Substitution des Wasserstoffes in organischen Verbindungen durch Fluor ausgeführt. Vorläufigen Experimenten mit Essigsäure und Benzol nach zu urtheilen, scheint die Reaction eine allgemein gültige zu sein — in beiden Fällen wurde das Chromhyperfluorid zu einem niederen Chromfluorid reducirt — und so lässt sich denn hoffen, dass dasselbe dazu dienen kann, neue Glieder der bis jetzt so spärlich vertretenen Klasse der organischen Fluorverbindungen hinzuzufügen.

Das aus 180 g rauchender Schwefelsäure, 60 g Kaliumdichromat und 100 g Flussspath dargestellte Chromhyperfluorid wirkt heftig auf trockne Benzoëssäure ein, wobei sich diese mit einer schwarzen geschmolzenen Kruste bedeckt, von welcher die Difluorbenzoëssäure durch fractionirtes Ausfällen mit Soda getrennt werden kann; es sammelt sich dann die Difluorbenzoëssäure in der am wenigsten sauren Fraction an.

Difluorbenzoëssäure, $C_6H_3Fl_2.COOH$, durch Kochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt, ähnelt der Benzoëssäure in ihrer äusseren Erscheinung, insofern sie nach der Sublimation weisse abgeflachte Nadeln bildet; sie schmilzt bei 232^0 (uncorr.) und sublimirt schwieriger als Benzoëssäure. Sie ist auch in siedendem Wasser viel weniger löslich, und nahezu unlöslich in kaltem. Heisses Benzol ist das beste Lösungsmittel für sie.

Ihre Zusammensetzung wurde durch die folgenden Analysen ermittelt.

I. 0.2549 g Substanz, mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt, gaben 0.4964 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

II. 0.1595 g gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 0.3131 g Kohlensäure und 0.0506 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_3F_2O_2$
	I.	II.	
C	53.13	53.52	53.16 pCt.
H	4.28	3.53	2.53 »

Baryumdifluorbenzoat, $(C_7H_3F_2O_2)_2Ba$, enthält kein Krystallwasser.

Die Analysen ergaben:

I. 0.2716 g des bei 110^0 getrockneten Salzes gaben 0.1395 g Baryumsulfat.

II. 0.2674 g gaben 0.1378 g Baryumsulfat.

	Gefunden		Ber. für $(C_7H_3F_2O_2)_2Ba$
	I.	II.	
Ba	30.20	30.28	30.38 pCt.

Seine Löslichkeit wurde nach Victor Meyer's Methode bestimmt:

I. 1.5814 g einer bei 15^0 gesättigten Lösung lieferten bei der Verdunstung 0.0188 g Salz.

II. 2.6260 g lieferten 0.0310 g Salz.

Demnach enthält die bei 15^0 gesättigte Lösung folgende Salz mengen in Procenten:

	I.	II.
Löslichkeit	1.19	1.18 pCt.

Calciumdifluorbenzoat, $(C_7H_3F_2O_2)_2Ca \cdot 3H_2O$, ist ein sehr charakteristisches Salz, welches Bündel von seideglänzenden Nadeln bildet, die oft centimeterlang und unter einem sehr spitzen Winkel verästelt sind.

0.7886 g des lufttrocknen Salzes verloren 0.1058 g bei $100^0 C$.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_3F_2O_2)_2Ca \cdot 3H_2O$
H_2O	13.42	13.28 pCt.

Die Analysen ergaben ferner:

I. 0.2440 g des bei 100^0 getrockneten Salzes gaben 0.0914 g Calciumsulfat.

II. 0.3024 g gaben 0.1153 g Calciumsulfat.

	Gefunden		(Ber. für $(C_7H_3F_2O_2)_2Ca$)
	I.	II.	
Ca	11.02	11.21	11.30 pCt.

Seine Löslichkeit wurde nach der Methode von V. Meyer bestimmt:

I. 2.0134 g einer bei 15⁰ gesättigten Lösung gaben 0.0100 g wasserfreies Salz beim Eindampfen

II. 5.1731 g gaben 0.0256 g Salz.

Hiernach enthält die bei 15⁰ gesättigte Lösung folgende Procentmengen an Salz:

	I.	II.
Löslichkeit	0.50	0.49 pCt.

Es ist uns nicht gelungen, eine Monofluorbenzoësäure in dem Product der Einwirkung von Chromhyperfluorid auf Benzoësäure zu entdecken, obgleich wir mit der grössten Sorgfalt hiernach gesucht haben.

Es liegt nicht in unserer Absicht, das Studium dieser Difluorbenzoësäure fortzusetzen, um nicht in das Gebiet des Hrn. Paternò einzugreifen, welcher das Studium der organischen Verbindungen bereits begonnen hat, in welchen Wasserstoff durch Fluor ersetzt ist, wir wollen uns aber das Recht vorbehalten, die Einwirkung des Chromhyperfluorids auf organische Substanzen zu erforschen.

Harvard University U. S. A., 12. Juni 1885.

395. L. M. Norton und A. W. Allen: Ueber die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf die Anilide.

(Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf die aromatischen Verbindungen meist als oxydirendes Agens. In sehr wenigen Fällen wie bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol¹⁾ ist eine Einführung der Nitrogruppe beobachtet worden. Wir haben das Verhalten von Salpetersäure mit dem specifischen Gewicht 1.029 gegen substituirte Anilide einer Prüfung unterzogen und wollen die hierbei erlangten unerwarteten Resultate mittheilen.

Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Methylacetanilid.

Das Methylacetanilid wurde nach Hepp's Methode²⁾ dargestellt und schmolz bei 99.5⁰. Die Substanz wurde in einem grossen Volumen (1 g auf 100 ccm.) Salpetersäure von 1.029 spec. Gewicht aufgelöst

¹⁾ Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. 110, 151.

²⁾ Diese Berichte X, 329.