

als Vergleichs-Substanz benutzte Glycerin ( $\eta^{20} = 10.69$  cgs) eine Auslauf-Geschwindigkeit von etwa 4000 Sek. Der Unterschied in den Viscositäten ist in der Tat so groß, daß man darauf eine Unterscheidungs-Methode der beiden Verbindungen gründen könnte. wenn nicht der Einfluß von Verunreinigungen zu erheblich wäre. Bei der sonst großen Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Isomeren hat dieses Verhalten aber immerhin Interesse. Der gefundene Unterschied findet möglicherweise eine Analogie in der Tatsache, daß von Kohlenwasserstoffen mit offenen Ketten diejenigen mit höherer molekularer Symmetrie eine größere Viscosität haben<sup>32)</sup>.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode beschrieben, um mit Hilfe von Phosphorpentoxyd als wasser-bspaltendem Mittel Aceton mit mehrwertigen Hydroxylverbindungen zu kondensieren. Die Verwendung der Methode wurde an einer Reihe von mehrwertigen Alkoholen und Zucker-Arten, sowie an der Mandelsäure erläutert. Im allgemeinen konnten reine Produkte sehr leicht in guter Ausbeute gewonnen werden. — 2. Die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen Aceton mit den beiden Monochlorhydrinen des Glycerins reagiert, wurden bestimmt. Bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd reagiert das  $\beta$ -Monochlorhydrin verhältnismäßig schneller als bei Gegenwart von Chlorwasserstoff. — 3. Auf die verschiedene Acetonierungs-Geschwindigkeit der Glycerin-monochlorhydrine wurde eine Trennungsmethode dieser beiden Verbindungen gegründet. Das  $\beta$ -Chlorhydrin wurde in dieser Weise rein dargestellt, und einige wichtige physikalische Eigenschaften desselben wurden beschrieben.

Lund, Organ.-chem. Laborat. d. Universität, November 1930.

### 74. Otto Dimroth und Wilhelm Bockemüller: Versuche zur Fluorierung organischer Verbindungen, I.: Die Einwirkung von Blei(IV)-fluorid auf einige organische Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Januar 1931.)

Die Beschreibung, welche Moissan<sup>1)</sup> von der Einwirkung des Fluors auf organische Verbindungen gab, ermutigte wenig zur Fortsetzung dieser Versuche. Die Reaktion war stets außerordentlich heftig, mit sehr starker Wärme-Entwicklung, meist mit Feuer-Erscheinung verknüpft, sehr häufig explosiv. Er erhielt deshalb nur letzte Endprodukte, neben Fluorwasserstoff, Kohlenstofftetrafluorid oder kompliziertere, nicht näher untersuchte Kohlenstofffluoride, sowie häufig Kohlenstoff, aber keine Substitutions- oder Additionsprodukte. Selbst bei tiefer Temperatur war die Einwirkung nicht gemäßigter; festes Methan reagierte mit flüssigem Fluor

<sup>31)</sup> Smith (loc. cit.) hatte hier  $d_4^{20} = 1.3207$  gefunden; dies ist indessen ein aus Versehen hingeschriebener unkorrigierter Wert. Der korrigierte Wert ist praktisch identisch mit dem hier neu bestimmten, also 1.3217. Read u. Hirst, Journ. chem. Soc. London 121, 989 [1922], haben das spez. Gewicht für ein „ $\beta$ -Monochlorhydrin“ bestimmt, das sie aus Chlorwasser und Allylalkohol hergestellt hatten; aber ein so dargestelltes Chlorhydrin ist ein Gemisch der Isomeren mit vorwiegend  $\alpha$ -Verbindung; das Präparat war auch nicht vollkommen rein.

<sup>32)</sup> Chavanne u. van Risseghem, C. 1922, III 241.

<sup>1)</sup> Das Fluor und seine Verbindungen, deutsch von Zettel, Berlin 1900.

unter heftiger Explosion<sup>2)</sup> und Benzol, sowie Terpentinöl mit flüssigem Fluor, sowie die Temperatur über  $-187^{\circ}$  stieg, unter Feuer-Erscheinung. Die Versuche demonstrieren auf das anschaulichste die ungeheure Energie, welche das Fluor zu entfesseln vermag, sagen aber nichts über das Problem, das uns heute interessiert, die einzelnen Stufen des Vorganges und wie sich in dieser Beziehung das Fluor vom Chlor unterscheidet.

Nach Moissan ist nur ganz wenig über die Wirkung von Fluor auf Kohlenstoffverbindungen gearbeitet worden. Zu erwähnen sind Versuche von Humiston<sup>3)</sup>, welcher fand, daß Aceton beim Einleiten von unverdünntem Fluor unter Feuer-Erscheinung reagiert, bei starker Verdünnung des Gases mit Kohlendioxyd sich aber allmählich dunkel färbt; dabei entsteht etwas Kohlenstofffluorid, und im Destillations-Rückstand bleibt eine verkohlte Masse. Chloroform-Dampf gab mit Fluor, wenn mit Stickstoff verdünnt, Phosgen und Teer; Tetrachlor-äthylen reagierte beim Einleiten von Fluor in dessen eiskalte Lösung in Tetrachlorkohlenstoff unter Dunkelfärbung und teilweiser Verkohlung. Eine beträchtliche Menge von Hexachlor-äthan konnte isoliert werden, und Humiston nahm an, daß dies sich nach den Gleichungen:  $C_2Cl_4 + 2F_2 \rightarrow C_2F_4 + 2Cl_2$  und  $C_2Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6$  bildete, und daß das Tetrafluor-äthylen in Kohlenstofftetrafluorid und Kohlenstoff zerfiel.

Bei Gelegenheit der interessanten Arbeiten Fichters und seiner Mitarbeiter über Oxydation anorganischer Stoffe mit Fluor<sup>4)</sup> fanden Fichter und Humpert<sup>5)</sup>, daß beim Leiten des Gases über krystallwasserhaltiges Natriumacetat eine heftige Explosion erfolgt, daß mit wasserfreiem Natriumacetat die Reaktion ruhiger verläuft, jedoch so, daß der Essigsäure-Rest schließlich völlig zerstört wird. Durch Einleiten von Fluor in eine mit Kältemischung gekühlte wäßrige Lösung von Kaliumacetat kann Fichter die elektrolytische Zerspaltung dieses Salzes nachahmen: er erhält neben  $CO_2$  eine gewisse Menge Äthan und bei Gegenwart von Kaliumcarbonat etwas Methylalkohol. Fichter nimmt an, das primäre Reaktionsprodukt sei sowohl bei der Elektrolyse, wie bei der Fluor-Reaktion Acetylperoxyd.

Neuerdings sind dann einige Versuche von W. D. Bancroft und Jones<sup>6)</sup> ausgeführt worden. Sie teilen mit, daß aus Benzol auch bei tiefen Temperaturen und auch bei Verdünnen des Fluors mit Kohlendioxyd nichts anderes zu erhalten sei als Kohlenstoff und Fluorwasserstoff, und daß Benzol-Dampf mit gasförmigem Fluor nach einer Induktionsperiode explodiert.

Unsere Arbeit verfolgte nicht präparative Ziele, denn man kennt ja heute genügend viele organische Fluor-Abkömmlinge, die man leicht auf indirektem Wege erhalten kann<sup>7)</sup>, sondern sollte die Reaktionsweise des Fluors aufzuklären versuchen; wir gingen dabei von der Erwartung aus, daß der viel größere Energie-Abstand, der zwischen Fluor und Chlor besteht

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 407 [1905].

<sup>3)</sup> Journ. physical Chem. **23**, 573 [1919].

<sup>4)</sup> Letzte Mitteilungen: Helv. chim. Acta **13**, 99, 378, 713 [1930].

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 694 [1926].

<sup>6)</sup> Transact. Amer. electrochem. Soc. **1929**, 183.

<sup>7)</sup> Aliphatische Verbindungen sind durch Einwirkung von  $AgF$ ,  $SbF_3$  usw. auf Chlor-, Brom- und Jodalkyle, aromatische aus den Diazoniumsalzen der Borfluorwasserstoffsäure in beliebiger Zahl leicht zugänglich.

als zwischen zwei anderen benachbarten Halogenen, sich schon in der primären Stufe der Einwirkung auf organische Verbindungen äußern werde. Abgeschreckt durch die erwähnten Ergebnisse früherer Forscher, glaubten wir zunächst, diese Absicht eher dadurch erreichen zu können, daß wir nicht Fluor selbst reagieren ließen, sondern eine Fluorverbindung, die leicht Fluor abspaltet, und wählten in gemeinsamer Arbeit<sup>8)</sup>, die nichts weiter bedeuten soll als erste Tastversuche, das Blei(IV)-fluorid, das gewissermaßen ein Fluor mit abgeschwächtem, aber, da es aus Salzsäure Chlor freimacht, doch noch über dem Chlor stehendem Potential vorstellt. Hr. Bockemüller hat dann selbständig diese Versuche weitergeführt und zuerst ebenfalls ein „abgeschwächtes“ Fluor, nämlich die Aryljodidfluoride, in Arbeit genommen und ist dann schließlich zum Fluor selbst übergegangen. Über seine einstweiligen Ergebnisse wird er in der auf S. 522 folgenden Abhandlung berichten.

Das Blei(IV)-fluorid kennt man noch nicht in reinem Zustand. Ruff<sup>9)</sup> zeigte, daß es aus Bleitetraacetat und wasser-freiem Fluorwasserstoff entsteht, aber schon bei einer 35° übersteigenden Temperatur zu Blei(II)-fluorid reduziert wird, indem es die Essigsäure angreift. Daraus konnte man schließen, daß es organischen Stoffen gegenüber noch große Reaktionsfähigkeit zeigen werde, aber doch sehr viel gemäßigter als das freie Fluor. Wir benützten als Reagens eine Lösung von Bleitetraacetat in Chloroform, die mit 4 Mol. wasser-freier Fluorwasserstoffsäure versetzt wurde. Die Umsetzung geht wohl nicht völlig zu Ende, sondern führt zu einem Gleichgewicht:  $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4 + 4\text{HF} \rightleftharpoons \text{PbF}_4 + 4\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , so daß Verbindungen, welche unter den gegebenen Bedingungen mit Bleitetraacetat reagieren, für unsere Versuche nicht in Betracht kamen.

Wir versuchten zuerst, Anlagerung von Fluor an Kohlenstoff-doppelbindungen zu erzielen und wählten dazu das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}_2$ , von dem bekannt ist<sup>10)</sup>, daß es besonders leicht 2 Atome Brom addiert, das aber gegen Bleitetraacetat unter den Bedingungen unserer Versuche genügend beständig ist. Mit Bleitetrafluorid reagiert es in Chloroform-Lösung unter starker Wärme-Entwicklung. Bei 0° geht die Reaktion ruhig von statten und führt zu dem gewünschten Additionsprodukt  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{F}) \cdot \text{CH}_2(\text{F})$ , doch nicht in glatter Reaktion. Die Ausbeute überstieg bei variierten Versuchs-Bedingungen niemals 42% d. Th., ein Teil des Ausgangsmaterials blieb unverändert, ein anderer wurde verharzt. Überschüssiger Fluorwasserstoff vermehrt die Harzbildung, überschüssiges Bleitetraacetat ist ohne Einfluß. Diese Bildung hochmolekularer, schwer definierbarer Verbindungen fanden wir dann bei allen Fluorierungs-Versuchen, meist in erhöhtem Maße, wieder; sie scheint für diese geradezu charakteristisch zu sein. Die Anwesenheit von Wasser ist zu vermeiden, sie führt die Reaktion in eine ganz andere Richtung:

Eine Lösung von Bleitetraacetat in 40-proz. wäßriger Flußsäure ergab die Bildung von Desoxy-benzoin, und eine kleine Menge dieses Stoffes erhielten wir auch stets in Chloroform-Lösung, da völliger Ausschluß von Wasser nicht erzielt wurde. Die Entstehung dieser Substanz wird durch

<sup>8)</sup> W. Bockemüller, Dissertat. Würzburg 1928, dort auch experimentelle Einzelheiten.      <sup>9)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **98**, 27 [1916].

<sup>10)</sup> Lipp, B. **56**, 567 [1923].

einen Versuch von Tiffeneau<sup>11)</sup> verständlich, der aus  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen mit Jod und Quecksilberoxyd in wäßrigem Alkohol das Additionsprodukt  $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2(J)$  und daraus mit überschüssigem Quecksilberoxyd durch Jodwasserstoff-Abspaltung und Umlagerung Desoxy-benzoin bekam. So könnte vielleicht auch bei der Fluorierung bei Gegenwart von Wasser primär sich FOH anlagern. Lebeau und Damiens haben ja vor kurzem gefunden<sup>12)</sup>, daß aus Fluor und Wasser das Fluoroxyd  $F_2O$  entstehen kann.

Das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha, \beta$ -difluor-äthan bildet farblose, bei 66° schmelzende Krystalle und destilliert bei 14 mm und 135–145° ohne wesentliche Zersetzung; erst unter der Einwirkung von alkohol. Kali verliert es unter Bildung von  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -fluor-äthylen,  $(C_6H_5)_2C:CH(F)$ , 1 Mol. Fluorwasserstoff. Vergleicht man das Difluorid mit dem analogen, von Lipp isolierten Dibromid (das Dichlorid ist nicht bekannt), das schon im krystallisierten Zustand bei Zimmer-Temperatur allmählich Bromwasserstoff abspaltet, so fällt die viel größere Trägheit der Fluorverbindung auf. Von dem  $\alpha, \alpha$ -Phenyl-methoxyphenyl-äthylen ist das Dichlorid hergestellt worden<sup>13)</sup>, dagegen konnte das Dibromid nicht erhalten werden, da es spontan Bromwasserstoff verliert. Auch andere Verbindungen vom Typus  $\begin{array}{c} Hlg \\ | \\ H > C - C < \\ | \quad | \\ H \quad H \end{array}$  sind bekannt<sup>14)</sup>, bei denen die Chloride erheblich beständiger sind als die Bromide. Fluoride dürften wohl in erheblichem Abstand über den Chloriden stehen. Das ist von Interesse in bezug auf die Theorie der Benzol-Substitution von Holleman, welche bekanntlich annimmt, daß die Primär-Reaktion eine Addition an die Doppelbindung sei, gefolgt von einer Abspaltung von Halogenwasserstoff. Vielleicht ist diese Hypothese bei der Fluorierung einer experimentellen Prüfung zugänglich.

Von Stoffen, welche träger als das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen Brom addieren, wurden Stilben, Zimtsäure, sowie Zimtsäure-äthylester und Benzochinon der Einwirkung von Blei(IV)-fluorid unterworfen. In keinem Fall gelang die Fluor-Addition. Auch unter gröberen Versuchs-Bedingungen blieb stets nach Verbrauch von 2 Mol. Blei(IV)-fluorid ein Teil des organischen Ausgangsmaterials unverändert, der Rest verharzt. Die Wirkungsweise des Fluors ist also gewiß nicht einfach die eines verstärkten Chlors.

Dasselbe zeigte sich auch bei den Versuchen zur Substitution von Wasserstoff durch Fluor. Es war aussichtslos, Fluor-Substitution mit Bleitetrafluorid bei solchen aromatischen Verbindungen erreichen zu wollen, welche zur Chlorierung eines Katalysators bedürfen. Chlor-benzol wird von dem Reagens nicht angegriffen und kann statt Chloroform als Lösungsmittel dienen. Andererseits waren die ganz leicht substituierbaren Benzol-Abkömmlinge, wie Phenol und Anilin, für unsere Zwecke nicht zu verwenden, da sie bereits von Bleitetraacetat in Chloroform-Lösung angegriffen werden. Anisol und Hydrochinon-dimethyläther, gegen Bleitetraacetat in der Kälte beständig, entziehen der äquivalenten Menge Blei(IV)-fluorid

<sup>11)</sup> Ann. Chim. [8] 10, 359 [1907].

<sup>12)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 185, 652 [1928], 186, 1253 [1929]; ferner Ruff, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 190, 257 [1930]; Wartenberg u. Klinkott, ebenda 409.

<sup>13)</sup> Stoermer, B. 37, 4163 [1904].

<sup>14)</sup> z. B. Benzochinon-dichlorid und -dibromid.

in Chloroform-Lösung bei  $0^{\circ}$  zwei Fluoratome, werden aber nicht substituiert, sondern es bleibt ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert, der Rest wird in ein fluor-freies Harz umgewandelt.

Dagegen gelang mit Acetanilid Substitution zum *p*-Fluor-acetanilid, aber durchaus nicht glatt. Auch hier bleibt ziemlich viel, etwa 40%, unverändert, ein großer Teil, etwa 50%, gehen in ein fluor-freies Harz über, das zu einer spröden Masse erstarrt, und nur etwa 10% werden substituiert. Der Nachweis des *p*-Fluor-acetanilids — siehe den Versuchs-Teil — war ziemlich umständlich.

Vom Anthracen und Phenanthren, die mit Chlor und Brom über Additionsprodukte so leicht substituiert werden, konnten keine Fluor-derivate erhalten werden. Wiederum ist die Bildung eines fluor-freien Harzes der wesentliche Vorgang, und es bleibt auch wieder bei Anwendung äquivalenter Mengen viel Kohlenwasserstoff unverändert, so daß also zur Harzbildung mehr als 1 Mol. Fluor verbraucht wird. Ähnlich verhält sich das Naphthalin. Die Chloroform-Lösung färbt sich sofort dunkelbraun, und bei der Aufarbeitung erhält man neben etwas unverändertem Naphthalin ein dunkelbraunrotes, sprödes Harz, das sich in Chloroform löst und auf Zusatz von Alkohol, Äther oder Petroläther in voluminösen, ockerbraunen Flocken ausfällt, die kein Fluor, aber etwa 13% Sauerstoff enthalten. Um einen ungefähren Anhaltspunkt zu bekommen, wurde eine Molekulargewichts-Bestimmung — Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol — ausgeführt, welche einen Wert von 800 ergab. Es ist also ein polymeres Produkt oder wahrscheinlicher ein Gemenge von solchen, deren Bildung nicht allein einer Wasserstoff-Entziehung durch Fluor, sondern gleichzeitiger Oxydation zuzuschreiben ist.

So ist das angewandte Reagens nicht ganz geeignet, die Wirkung des Fluors unter milden Bedingungen zu studieren; es enthält eben außer Bleitetrafluorid noch Bleitetraacetat oder vielleicht nebeneinander im Molekül am 4-wertigen Blei Fluoratome und  $\text{CH}_3\text{CO.O}$ -Gruppen, und man weiß nicht, ob die Einwirkung so verläuft, daß zunächst das Fluor dehydrierend wirkt und einen ungesättigten Rest entstehen läßt, der dann schneller mit dem Tetraacetat reagiert als mit dem Blei(IV)-fluorid, oder ob etwa gleichzeitige Wirkung des Fluors und der  $\text{CH}_3\text{CO.O}$ -Gruppen stattfindet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Fluorierung des $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylens.

In einem kupfernen Gefäß, versehen mit Deckel und Rührer aus demselben Metall, wurden 25 g Bleitetraacetat<sup>15)</sup> ( $\frac{1}{20}$  Mol. + 10%) in 100 ccm wasser- und alkohol-freiem Chloroform gelöst und auf  $0^{\circ}$  gekühlt; dazu wurden 4.4 ccm ( $\frac{1}{5}$  Mol. + 10%) wasser-freie Flußsäure, dargestellt nach Ruff<sup>16)</sup>, aus trockenem Kaliumbifluorid gegeben. Wir benutzten zur raschen Abmessung des Fluorwasserstoffs 2 Kupferzylinderchen an langem Stiel, 4.4 und 2.2 ccm fassend, mit welchen dieser so rasch aus dem Vorratsgefäß entnommen werden konnte, daß keine nennenswerte Menge Feuchtigkeit zutrat. Beim Turbinieren geht der Fluorwasserstoff in Lösung. Dazu gab man bei  $0^{\circ}$  eine Lösung von 9 g Diphenyl-äthylen ( $\frac{1}{20}$  Mol.) in 30 ccm Chloro-

<sup>15)</sup> Darstellung nach Dimroth u. Schweizer, B. 56, 1375 [1923].

<sup>16)</sup> Die Chemie des Fluors, Berlin 1920.

form. Aus der Lösung fällt langsam Bleidifluorid als weißer Niederschlag aus. Nach 1-stdg. Rühren war die Lösung gelb geworden. Da sie noch etwas 4-wertiges Blei enthielt, was man am einfachsten an der Bildung von Bleisuperoxyd durch Erwärmen mit Wasser erkennt, wurde noch 1 Stde. bei 20° gerührt. Die Reduktion ist dann fast vollständig. Man gießt in Wasser, entfernt die Flußsäure durch Waschen mit Wasser und Kaliumbicarbonat-Lösung, trocknet die Chloroform-Schicht und dampft ein. Es hinterblieben 9.8 g rotbraunes Öl, das bei Zimmer-Temperatur teilweise, in der Kältemischung weitgehend erstarrte. Durch Abpressen und Krystallisation aus Methanol erhält man das  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -difluor-äthan (3.1 g) rein weiß vom Schmp. 66°. Das Filtrat wurde bei 14 mm Druck destilliert. Aus der Fraktion 135–160° gewannen wir nochmals 1.5 g Krystalle desselben Stoffes; aus der Fraktion 160–180° schieden sich Krystalle aus, die sich als Desoxy-benzoin erwiesen. Schmp. 56°. Als Destillationsrückstand blieb etwa 1.5 g Harz zurück, das sich über 160° zu zersetzen begann.

Als Lösungsmittel ist für die Fluorierung auch Chlor-benzol geeignet; in Tetrachlor-kohlenstoff und Äther geht die Reaktion sehr träge.

Analyse<sup>17)</sup> des Difluorids: 5.325, 4.976 mg Sbst.: 14.986, 14.032 mg CO<sub>2</sub>, 2.571, 2.468 mg H<sub>2</sub>O. — 0.5546 g Sbst.: 0.1838 g CaF<sub>2</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>2</sub>. Ber. C 77.06, H 5.50, F 17.43. Gef. C 76.75, 76.91, H 5.43, 5.55, F 16.13, unter Berücksichtigung der Löslichkeit des CaF<sub>2</sub> 16.55.

#### $\alpha$ , $\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -fluor-äthylen.

2.8 g Difluorid wurden mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 20 ccm Äthylalkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man gießt in angesäuertes Wasser, äthert aus und krystallisiert den Äther-Rückstand aus Methanol um. 2.2 g rein weiße Krystalle vom Schmp. 93.5°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, reduzieren Permanganat, entfärben Brom in Chloroform-Lösung nur langsam.

4.753, 4.483 mg Sbst.: 14.190, 13.921 mg CO<sub>2</sub>, 2.207, 2.262 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>2</sub>. Ber. C 84.84, H 5.55. Gef. C 84.63, 84.69, H 5.40, 5.65.

$\alpha$ ,  $\alpha$ -Diphenyl-äthylen und Bleitetrafluorid in wäßriger Flußsäure: In einem Kupfergefäß wurden 25 g Bleitetraacetat in 25 g 40-proz. Flußsäure bei 0° gelöst und eine Lösung von 8 g Diphenyl-äthylen in 30 ccm Eisessig zugegeben. Aus der sich schnell gelb färbenden Lösung schied sich langsam Bleidifluorid aus. Man turbinierte erst 3 Stdn. bei 0° und dann, um die letzten Reste des 4-wertigen Bleis aufzubrauchen, 30 Min. bei 20°. Es wurde ausgeäthert; der Äther-Rückstand gab 5.4 g Krystalle von Desoxy-benzoin, in Öl eingebettet; aus diesem wurden durch Vakuum-Destillation noch 1.2 g erhalten. Schmp. 56° nach Krystallisation aus Methanol. Die Substanz wurde durch Misch-Schmelzpunkt, Analyse und Darstellung des Phenyl-hydrazons und des Oxims identifiziert.

#### Fluorierung von Acetanilid.

6.8 g Acetanilid, in 20 ccm Chloroform suspendiert, wurden zu der auf –5° gekühlten Lösung von 24 g Bleitetraacetat und 4.4 ccm wasser-freier Flußsäure in 70 ccm Chloroform gegeben. Die Lösung färbte sich langsam braun und trübte sich durch Ausscheiden von Bleidifluorid. Nach 1 Stde. war fast alles, nach 2 Stdn. alles Tetrafluorid reduziert. Die Chloroform-Lösung wurde in Wasser gegossen, vom Bleifluorid abfiltriert, die dunkel-

<sup>17)</sup> Quantitative Fluor-Bestimmung nach Pringsheim, qualitativer Nachweis durch Oxydation mit Chrom-schwefelsäure bei Gegenwart von Glas.

braune Chloroform-Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Trennung vom Harz konnte durch Auskochen mit Ligroin oder durch Vakuum-Destillation geschehen. Man erhielt eine sehr kleine Menge Chinon, jedenfalls als Folge der Anwesenheit einer Spur Wasser in der Reaktions-Lösung, und fluor-haltige Krystalle, die ein Gemenge von Acetanilid und *p*-Fluor-acetanilid waren. Da die Trennung durch Krystallisation nicht möglich war, wurde mit Salzsäure verseift, das Gemisch von Anilin und Fluor-anilin mit ätherischem Bromwasserstoff in die Bromide übergeführt und in der Bombe mit Methylalkohol methyliert, sodann *N*-Dimethyl-anilin und *p*-Fluor-*N*-dimethyl-anilin mit salpetriger Säure getrennt. Quantitativ wurde das Fluor-anilin neben Anilin durch Titration mit Bromid-Bromat-Lösung nach der Methode von Francis und Hill<sup>18)</sup> bestimmt. Einzelheiten hierüber, sowie über die Fluorierung der oben genannten anderen Stoffe in der Dissertation von Bockemüller<sup>8)</sup>.

### 75. Wilhelm Bockemüller: Versuche zur Fluorierung organischer Verbindungen, II.: Die Einwirkung von Aryljodidfluoriden auf einige organische Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Januar 1931.)

Die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Bleitetrafluorid auf organische Verbindungen ließen es wünschenswert erscheinen, noch andere Fluorverbindungen, welche — wie  $\text{PbF}_4$  — in ihrem Verhalten als „abgeschwächtes Fluor“<sup>1)</sup> bezeichnet werden können, in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Die Einwirkung von Bleitetrafluorid auf organische Verbindungen verlief oft in der Weise, daß an Stelle der erwarteten Fluor-Substitutions- bzw. -Additionsprodukte Körper erhalten wurden, welche hochpolymer waren und zum Teil überhaupt gar kein Fluor enthielten. Die Frage war nun: Trägt an diesem Reaktionsverlauf eine unübersichtliche Komplikation des gewählten Beispiels die Schuld, oder aber ist der Verlauf gerade eine charakteristische Eigenschaft, welche der Einwirkung von freiem Fluor auf organische Verbindungen zukommt und sich ebenfalls in diesen als „abgeschwächtes Fluor“ bezeichneten Verbindungen äußert? Diese Frage wurde in letzterem Sinne entschieden.

Als fluor-abgebende Verbindung wurden Aryljodidfluoride genommen, von denen bereits einige Vertreter<sup>2)</sup> bekannt sind. Von Phenyljodidchlorid weiß man, daß es sich langsam bei Zimmer-Temperatur unter Bildung von *p*-Chlor-jod-benzol und HCl zersetzt<sup>3)</sup>; dieselbe Reaktion erfolgt rasch bei höherer Temperatur, wobei aber noch als zweite Reaktion dieses Körpers der Zerfall in Jod-benzol und Chlor auftritt. Diese zweite Reaktionsrichtung ist Hauptreaktion bei der thermischen Zersetzung von *o*- oder *p*-Nitrophenyljodidchlorid<sup>4)</sup>.

<sup>18)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **1924**, 2503.

<sup>1)</sup> Dimroth u. Bockemüller, voranstehende Mitteil. S. 518.

<sup>2)</sup> Weinland u. Stille, A. **328**, 123 [1903].

<sup>3)</sup> Willgerodt, B. **27**, 592, 1903 [1894]; Keppler, B. **31**, 1136 [1898].

<sup>4)</sup> Caldwell u. Werner, Journ. chem. Soc. London **91**, 528 [1907].