

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 Hill¹⁸⁾ bestimmt. Einzelheiten hierüber, sowie über die Fluorierung der oben genannten anderen Stoffe in der Dissertation von Bockemüller⁸⁾.

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 PbF_4 — in ihrem Verhalten als „abgeschwächtes Fluor“¹⁾ 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 Vertreter²⁾ bekannt sind. Von Phenyljodidchlorid weiß man, daß es sich langsam bei Zimmer-Temperatur unter Bildung von *p*-Chlor-jod-benzol und HCl zersetzt³⁾; 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*-Nitrophenyljodidchlorid⁴⁾.

¹⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **1924**, 2503.

¹⁾ Dimroth u. Bockemüller, voranstehende Mitteil. S. 518.

²⁾ Weinland u. Stille, A. **328**, 123 [1903].

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

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

Auf Phenol und Anilin wirkt Phenyljodidchlorid unter Bildung der Chlor-Substitutionsprodukte⁵⁾, Thio-phenol wird zu Phenyldisulfid dehydriert⁶⁾, Acetessigester wird in α -Stellung chloriert⁷⁾, Natriummalonester und Natrium-cyan-essigester gehen in Äthan-tetracarbonsäure-ester bzw. Dicyan-bernsteinsäure-ester über⁸⁾. Das Phenyljodidchlorid ist auch befähigt, an eine Doppelbindung Chlor anzulagern; von Zlaratow⁹⁾ stammt der Vorschlag, Phenyljodidchlorid-Lösungen für die Bestimmung einer „Chlor-Zahl“ von Fetten zu verwenden. Die Einwirkung von Phenyljodidchlorid auf α, α -Diphenyl-äthylen und auf Stilben verläuft nach eigenen Versuchen genau so wie die Einwirkung von Chlor (nur langsamer), als Reaktionsprodukte wurden α, α -Diphenyl- β -chlor-äthylen bzw. α - und β -Stilbenchlorid in guter Ausbeute gefaßt.

Man konnte also erwarten, daß die Aryljodidfluoride in analoger Weise unter Abgabe ihres Fluors auf andere Verbindungen einwirken würden. Als Testsubstanz wurde wieder α, α -Diphenyl-äthylen gewählt, dessen Fluor-Anlagerungs-Produkt $(C_6H_5)_2C(F).CH_2(F)$ bereits bekannt war¹⁾. Dabei ergab sich, daß in Chloroform- oder Nitro-benzol-Lösung weder Phenyljodidfluorid, noch irgendein anderes der im experimentellen Teil genannten Aryljodidfluoride mit dem Äthylen bei Zimmer-Temperatur und tagelanger Versuchsauer (in einem Platingefäß) in Reaktion traten. Ganz anders liegen aber die Verhältnisse, wenn man die Aryljodidfluorid-Lösung teilweise oder ganz mit wasser-freiem Fluorwasserstoff oder mit Silicium-tetrafluorid sättigt. Die Aryljodidfluoride vereinigen sich mit HF oder SiF_4 unter Wärme-Entwicklung zu lockeren Additionsverbindungen, und diese reagieren mit Diphenyl-äthylen fast momentan. Hauptprodukt dieser Reaktion ist das erwartete α, α -Diphenyl- α, β -difluor-äthan, welches mit 60% Ausbeute gewonnen wurde. Die Ausbeuten des „HF-Verfahrens“ und des „ SiF_4 -Verfahrens“ sind ziemlich gleich.

Als Nebenreaktion findet hier (wie bei der Einwirkung von Blei(IV)-fluorid) wieder Bildung höher siedender, nicht näher bestimmbarer, öligler Fraktionen, welche sich bei der Destillation teilweise unter HF-Abspaltung zersetzen, sowie eines undestillierbaren, dunklen Harzes statt. Einen Einblick in die Bildung dieser Verbindungen erlaubt die Fluorierung nach der „ SiF_4 -Methode“. Eine mit SiF_4 völlig gesättigte Lösung von Phenyljodidfluorid in Chloroform greift bei gewöhnl. Temperatur Glas nicht merklich an. Versetzt man nun in einem Reagensglas eine solche Lösung mit etwas Diphenyl-äthylen, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkel, und das Glas wird durch den bei der Reaktion entstandenen Fluorwasserstoff angeätzt. Das Phenyljodidfluorid, bzw. dessen Additionsverbindung, hat also dem Kohlenwasserstoff einen Teil seines Wasserstoffs entzogen; die dabei entstandenen ungesättigten Reste kondensieren sich nun zu höhermolekularen Verbindungen, zum Teil werden sie von dem noch anwesenden Phenyljodidfluorid auch fluoriert. Daß der hier entstandene Fluorwasserstoff seine Bildung der Abspaltung von HF aus $(C_6H_5)_2C(F).CH_2(F)$ verdankt, ist

⁵⁾ Willgerodt, Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod, Stuttgart 1914, S. 29. ⁶⁾ Robert, Otto, B. 26, 305 [1893].

⁷⁾ Sachs, Monatsh. Chem. 34, 1409 [1913].

⁸⁾ Hodgson, Proceed. Cambridge Philos. Soc. 14, 547 [1908].

⁹⁾ Zlaratow, Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 26, 348; C. 1918, II 1775.

ausgeschlossen, weil das α, α -Diphenyl- β -fluor-äthylen¹⁾, das hierbei entstehen müßte, nie unter den Einwirkungsprodukten von Phenyljodidfluorid auf Diphenyl-äthylen gefunden wurde. Außerdem ist ein solcher Reaktionsverlauf wegen der bekannten¹⁾ Beständigkeit des α, α -Diphenyl- α, β -difluor-äthans unwahrscheinlich.

Als weitere Nebenreaktion wurde bei dem „HF-Verfahren“, genau wie bei der Einwirkung von PbF_4 auf Diphenyl-äthylen, die Bildung von Desoxy-benzoin festgestellt; auch hier ist diese Reaktion an das Vorhandensein von Wasser in der Reaktionslösung gebunden. Für diese unter Umlagerung erfolgende Oxydation des Diphenyl-äthylens ist die Anwesenheit einer oxydierend wirkenden Fluorverbindung nicht erforderlich. Eine Lösung von Jodosobenzol-diacetat in Eisessig reagiert bei gewöhnl. Temperatur nicht mit Diphenyl-äthylen, auch nicht nach Zusatz von etwas Wasser. Fügt man nun zu dieser Lösung einige ccm verd. Schwefelsäure, so erfolgt rasch unter Erwärmung die Bildung von Desoxy-benzoin.

Die wesentlichsten Voraussetzungen für einen möglichst glatten Reaktionsverlauf sind: Starke Außenkühlung der Reaktionslösung (-20°), Ausschluß von Feuchtigkeit (geschlossene Platin-Apparatur) und eine nicht zu große Dosis an HF bzw. SiF_4 . Wenn nämlich die gesamte Menge Aryljodidfluorid völlig mit HF oder SiF_4 gesättigt ist, so führt das zu einer weitgehenden Verharzung des Kohlenwasserstoffs. Wenn man dagegen nur einige wenige Blasen HF oder SiF_4 in die Reaktionslösung leitet, so ist die Reaktions-Geschwindigkeit für präparative Zwecke zu gering.

Verhältnismäßig glatt verläuft die Fluorierung von α, α -Diphenyl- β -methyl-äthylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$ zu α, α -Diphenyl- β -methyl- α, β -difluor-äthan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{F}).\text{CH}(\text{F}).\text{CH}_3$, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Sdp. $115-120^\circ$ bei 2 mm. Die Verbindung greift Glas auch bei längerem Aufbewahren nicht an. Beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure wird das Öl zunächst zähflüssig und erstarrt dann glasig. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 77% d. Th.

Die Fluorierung von Stilben lieferte keine charakterisierbaren Einwirkungsprodukte. Als Rohprodukt der Fluorierung wurde ein rotbraunes, klebriges Öl erhalten, welches fluor-haltig war. Aus der Chloroform-Lösung dieses Öls fällt auf Zusatz von Petroläther ein hochmolekularer, gelber, amorpher Körper flockig aus, welcher kein Fluor enthält. Das fluor-haltige Filtrat war nicht zur Krystallisation zu bringen, bei der Destillation im Hochvakuum zersetzte sich das Öl unter HF-Abspaltung.

Bei der Fluorierung von α -Methyl-stilben, Anthracen und Phenanthren wurden nur fluor-haltige Harze bzw. Öle erhalten, aus welchen sich keine einheitlichen Körper isolieren ließen.

Phenanthren liefert mit reinem Phenyljodidfluorid (also ohne HF bzw. SiF_4) eine sehr instabile Molekülverbindung. Die gelblichen Krystalle zersetzen sich bei Zimmer-Temperatur plötzlich unter starker Wärme-Entwicklung und Abspaltung von HF zu einem schwärzgrünen Harz. Bei Berührung der Krystalle mit Glas oder Platinmohr beginnt diese Umsetzung sehr rasch, ebenso auch beim Anblasen mit HF oder SiF_4 .

Bei der Fluorierung von Stilben, α -Methyl-stilben, Anthracen und Phenanthren zeigt sich, daß diese Verbindungen von Phenyljodidfluorid genau so unter Bildung undefinierbarer Verbindungen angegriffen werden, wie dies bei der Einwirkung von Bleitetrafluorid der Fall ist. Die Anlagerung

von Fluor an diese Kohlenwasserstoffe wird völlig zurückgedrängt; die primäre Reaktion ist hier der Entzug von Wasserstoffatomen, dieselbe Erscheinung, welche für die Einwirkung von freiem Fluor auf organische Verbindungen typisch ist, worüber in einer bald folgenden Mitteilung berichtet werden wird.

N-Diäthyl-anilin wird von Phenyljodidfluorid sowohl fluoriert, als auch zu *N,N'*-Tetraäthyl-benzidin dehydriert. Neben einer nicht unbedeutenden Harzbildung ist die zweite Reaktion die Hauptreaktion. Unter den im Versuchs-Teil näher beschriebenen Bedingungen wurden etwa 15% des Diäthyl-anilins in *p*-Fluor-*N*-diäthyl-anilin übergeführt, etwa 40% gingen in das Tetraäthyl-benzidin über, der Rest verteilte sich auf Harz und Verluste bei der Aufarbeitung. Das *p*-Fluor-diäthylanilin ist ein hellgelbes Öl; sein Geruch ist dem des Diäthyl-anilins sehr ähnlich; es ist schwerer als Wasser und siedet unter Atmosphärendruck bei 214° (unkorr.) ohne Zersetzung.

Die Anlagerungsverbindungen von Aryljodidfluoriden mit HF bzw. SiF₄.

Die Chloroform-Lösung von Phenyljodidfluorid nimmt wasserfreien Fluorwasserstoff auf. Unter Wärme-Entwicklung bildet sich die Additionsverbindung, welche jedoch so unstabil ist, daß der aufgenommene Fluorwasserstoff beim Eindampfen mit dem Lösungsmittel wieder entweicht; zurückbleibt unverändertes Phenyljodidfluorid.

Die Anlagerungsverbindungen mit SiF₄ scheinen etwas beständiger zu sein. SiF₄ gibt mit Phenyljodidfluorid ein in Chloroform schwer lösliches, tiefgelbes Öl, mit *p*-Tolyljodidfluorid eine in Chloroform leicht lösliche Verbindung, welche beim Eindunsten des Lösungsmittels (im Exsiccator, über Paraffin, in SiF₄-Atmosphäre) in tiefgelben Krystallen zurückbleibt. Diese Verbindungen wiesen stets eine schwankende Zusammensetzung auf, so daß genaue Angaben über diese Verbindungen zurzeit noch nicht gemacht werden können. Die SiF₄-Additionsverbindungen sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich; im Vakuum, sowie bei gelindem Erwärmen verlieren sie das SiF₄, in manchen Fällen auch unter Zersetzung, welche in einer Selbst-Fluorierung besteht.

Die auffällige Tatsache, daß die reinen Aryljodidfluoride mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht reagieren, während ihre Additionsprodukte mit HF bzw. SiF₄ leicht Umsetzungen eingehen, ist ein Spezialfall einer allgemeinen Erscheinung bei der Anlagerung von Halogen an eine C—C-Doppelbindung. Dimroth und Roos stellten bei einer kinetischen Untersuchung über die Reaktion von Phenyljodidchlorid mit Stilben in Chloroform- und Schwefelkohlenstoff-Lösung fest, daß diese unter Bildung von α - und β -Stilben-dichlorid (und Jod-benzol) verlaufende Reaktion in ihrer Geschwindigkeit stark durch HCl in der Richtung katalysiert wird, daß ein HCl-Zusatz die Reaktions-Geschwindigkeit vergrößert. Ein völliges Ausbleiben der Reaktion, wenn ohne Zusatz von HCl in reinem und trockenem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gearbeitet wurde, konnte aus dem Grunde nicht beobachtet werden, weil bei der Einwirkung von Phenyljodidchlorid auf Stilben infolge einer Nebenreaktion sich stets etwas HCl bildet, welches dann die Halogen-Addition katalysiert. Zum gleichen Ergebnis

kamen Williams und James¹⁰⁾, sowie Hanson und Williams¹¹⁾ anlässlich einer Untersuchung über die Anlagerung von Brom an ungesättigte Verbindungen in hydroxyl-freien Lösungsmitteln. Bei diesen unter Licht-Ausschluß durchgeführten kinetischen Messungen ergab sich, daß eine Reihe von Verbindungen in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung stets eine deutliche Induktions-Periode zeigte, bis dann die Anlagerung von Brom mit meßbarer Geschwindigkeit verlief. Die Größe dieser Induktions-Periode ist bedingt durch die Geschwindigkeit einer Nebenreaktion, welche in einer Substitution unter HBr-Abspaltung besteht. Die Induktions-Periode konnte durch vorherigen Zusatz von HBr, HCl oder Wasser ausgeschaltet werden.

Die an verschiedenen Beispielen beobachtete Tatsache, daß für die Addition von Halogen an eine C—C-Doppelbindung ein Katalysator notwendig ist, scheint nicht eine Ausnahme, sondern allgemein die Regel selbst zu sein. Ob auch die gemischten Halogene vom Typus des JCl unter diese Regel fallen, erscheint fraglich.

Die Aryljodidfluoride wurden durch Umsatz der entsprechenden Jodoso-Verbindungen mit 40-proz. wäßriger Flußsäure dargestellt. Phenyl- und *p*-Tolyljodidfluorid sind bereits bekannt²⁾. *m*- und *p*-Nitro-, sowie *p*-Chlor-phenyljodidfluorid wurden neu hergestellt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Aryljodidfluoride.

Phenyljodidfluorid aus Jodoso-benzol: In 7 g wäßriger 40-proz. Flußsäure werden 5 g Kaliumbifluorid gelöst (Platin-Schale); in diese Lösung werden 7 g Jodoso-benzol eingetragen und so lange (ev. unter ganz gelindem Erwärmen) verrührt, bis das ganze Jodoso-benzol in ein gelbes Öl umgewandelt ist, welches mit 28 ccm Chloroform aufgenommen wird. Zur Abtrennung der Chloroform-Lösung von der wäßrigen Flüssigkeit gießt man das Ganze in einen mit Chloroform befeuchteten Platin-Gooch-Tiegel (Neubauer-Tiegel). Die Chloroform-Lösung läuft durch und wird in einer Platin-Schale aufgefangen, die wäßrige Flüssigkeit bleibt im Tiegel liegen (die Filtrations-Geschwindigkeit wird zweckmäßig durch Einblasen von Luft in den mit einem Gummistopfen verschlossenen Tiegel erhöht). Die Chloroform-Lösung wird in der Platin-Schale stark eingeeengt, wobei man am besten eine elektrische Heizplatte (wenig Wasserdampf in der Atmosphäre!) benutzt. Die letzten Reste des Lösungsmittels verjagt man dann mit warmer Luft („Fön“-Apparat) oder im Vakuum. In der Platin-Schale bleiben etwa 7 g reines Phenyljodidfluorid zurück.

Zur Analyse wurde eine in einem Platin-Tiegel abgewogene Probe mit Eisessig verdünnt; das nach Zusatz von Jodkalium-Lösung ausgeschiedene Jod wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung bestimmt.

0.4212 g Sbst.: 34.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat; für $C_6H_5JF_2$ ber. 34.81 ccm.

Phenyljodidfluorid ist ein gelbes Öl, welches bei Zimmer-Temperatur bei Ausschluß von Feuchtigkeit in einem Platin-Gefäß haltbar ist. Von Wasser wird es augenblicklich hydrolysiert; beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure wird das Öl zähe und klebrig und erstarrt dann zu einer glasigen

¹⁰⁾ D. M. Williams u. T. C. James, Journ. chem. Soc. London 1928, 343.

¹¹⁾ N. W. Hanson u. D. M. Williams, Journ. chem. Soc. London 1930, 1059.

Masse. In krystallisierter Form konnte es nicht erhalten werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter HF-Abspaltung; die einmal eingeleitete Zersetzung läuft infolge der Reaktionswärme spontan weiter: es resultiert ein rotbraunes Öl (vielleicht *p*-Fluor-jod-benzol), welches noch nicht untersucht wurde. Phenyljodidfluorid ist leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol mit gelber Farbe, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. In 40-proz. Flußsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe; Flußsäure, nahezu gesättigt mit Kaliumbifluorid, löst nur noch sehr wenig Phenyljodidfluorid. In Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, die Farbe dieser Lösung ist wesentlich heller als eine gleich konzentrierte Lösung in Chloroform; es scheint sich hier ein Gleichgewicht zwischen dem gelben Fluorid und Eisessig einerseits, und dem farblosen Jodosobenzoldiacetat und HF andererseits einzustellen. Phenyljodidfluorid und seine Lösungen greifen Glas an.

p-Tolyljodidfluorid aus *p*-Jodoso-toluol: Im Platintiegel werden 4 g *p*-Jodoso-toluol mit 4 g 40-proz. Flußsäure übergossen. Das hellgelbe Jodoso-toluol erwärmt sich dabei etwas und nimmt eine tiefer gelbe Farbe an, welche beim Abkühlen auf Zimmer-Temperatur wieder etwas verblaßt. Die Umsetzung ist rasch beendet, und man nimmt das Fluorid mit 8 ccm Chloroform auf, welches wie oben von der Flußsäure getrennt wird. Beim Einengen der Chloroform-Lösung erhält man 4 g *p*-Tolyljodidfluorid in einer für präparative Zwecke genügend reinen Form: gelbe, gut entwickelte Krystalle.

Zur Gewinnung des *p*-Tolyljodidfluorids in analysen-reiner Form wird die Chloroform-Lösung unter ständigem Rühren mit Petroläther versetzt, wobei das *p*-Tolyljodidfluorid als hellgelbe, feinkrystallinische Masse ausfällt. Die im Neubauer-Tiegel mit Petroläther gewaschenen Krystalle werden im Vakuum getrocknet. Die Krystalle schmelzen, in einem Platin-Tiegel erhitzt, bei 107–109° unt. Zers.

0.3158 g Sbst.: 24.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat; für $C_7H_7JF_2$ ber. 24.67 ccm.

Der oben angegebene Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von *p*-Tolyljodidfluorid liegt etwas tiefer als der von Weinland für diese Verbindung angegebene Wert. Der Grund für diese Abweichung liegt wahrscheinlich darin, daß die nach der Weinlandschen Methode dargestellte Substanz in größeren Krystallen erhalten wird als nach obiger Vorschrift, bei welcher der Körper als feines Krystallpulver ausfällt, dessen Schmelzpunkt wegen der Reaktion mit dem Glas in Schmelzpunkts-Capillaren nicht bestimmt werden konnte.

p-Tolyljodidfluorid ist in Chloroform leicht löslich, wenig in Petroläther und 40-proz. Flußsäure. Gegen Luft-Feuchtigkeit empfindlich.

m-Nitro-phenyljodidfluorid aus *m*-Nitro-jodosobenzol: 2.3 g *m*-Nitro-jodosobenzol werden mit dem doppelten Gewicht 40-proz. Flußsäure übergossen, wobei sofort die Farbe von blaßgelb in ein tiefer gefärbtes Gelb übergeht. Das krystalline Fluorid wird in 23 ccm Chloroform unter gutem Rühren und schwachem Erwärmen gelöst; aus der wie oben abgetrennten Chloroform-Lösung krystallisieren beim Einengen etwa 2 g *m*-Nitro-phenyljodidfluorid aus, die in einem Neubauer-Tiegel mit Petroläther gewaschen werden. Hellgelbe Krystalle, die, im Glasröhrchen erhitzt, bei 113° sintern; bei 115° entsteht eine klare Schmelze, die sich unter Bildung feiner Gas-

bläschen rasch trübt. Die Verbindung ist gegen Luft-Feuchtigkeit etwas beständiger; in Chloroform ist sie gut löslich, sehr wenig in Petroläther.

0.1714 g Sbst.: 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat; für $C_6H_4O_2NF_2J$ ber. 11.94 ccm.

p-Nitro-phenyljodidfluorid aus *p*-Nitro-jodosobenzol: In 20 ccm Eisessig werden 4 g *p*-Nitro-jodosobenzol gelöst und langsam mit 8 g 40-proz. wäßriger Flußsäure versetzt, wobei das *p*-Nitro-phenyljodidfluorid als weißer, feinkrystallinischer Niederschlag ausfällt. Nach dem Abfiltrieren durch einen Neubauer-Tiegel und Waschen mit Äther werden 3.7 g farb- und geruchloser Krystalle erhalten, welche zur Reinigung aus Chlor- oder Brom-benzol umgelöst werden. Die Verbindung schmilzt bei 173.5° unt. Zers. Sie bleibt beim Liegen an der Luft einige Tage unzersetzt, im Exsiccator ist sie wochenlang haltbar. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0.2386 g Sbst.: 16.76 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat; für $C_6H_4O_2NF_2J$ ber. 16.61 ccm.

p-Chlor-phenyljodidfluorid aus *p*-Chlor-jodosobenzol: *p*-Chlor-jodosobenzol wird in einer Platin-Schale mit dem doppelten Gewicht 40-proz. Flußsäure übergossen; dabei färbt sich die anfangs hellgelbe Substanz unter Erwärmung intensiv gelb und geht beim Abkühlen in eine farblose Krystallmasse über. Diese wird auf einem Neubauer-Tiegel abfiltriert und nach dem Trocknen aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 99°, wenig löslich in Petroläther.

0.2454 g Sbst.: 18.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat; für $C_6H_4ClJF_2$ ber. 17.82 ccm.

Fluorierungen.

Zur Fluorierung wurde stets Phenyljodidfluorid verwendet, weil das Jod-benzol, welches bei der Reaktion entsteht, von sämtlichen in Frage kommenden Jodarylen den niedrigsten Siedepunkt hat und sich deshalb von den Reaktionsprodukten am leichtesten trennen ließ. Außerdem hatte es sich gezeigt, daß die Verwendung der anderen Aryljodidfluoride keine weiteren Vorteile bietet.

Fluorierung von α, α -Diphenyl-äthylen: 15 g Phenyljodidfluorid werden in 85 g Chloroform gelöst; 25 g von dieser Lösung werden in einem Platin-Erlenmeyer-Kolben (mit aufgeschliffenem Deckel und Einleitungsrohr) bei Zimmer-Temperatur mit Fluorwasserstoff gesättigt, bis Fluorwasserstoff unabsorbiert entweicht. Zu dieser Lösung werden die restlichen 75 g Phenyljodidfluorid-Lösung gegeben und das Ganze in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Dann wird im Verlauf von 10 Min. eine Lösung von 10 g α, α -Diphenyl-äthylen in 20 ccm Chloroform tropfenweise unter ständigem Schütteln zugegeben. Gegen Ende der Zugabe des Äthylens raucht die Flüssigkeit durch HF und färbt sich leicht braun. Sie wird in Wasser gegossen, wobei die Farbe in ein blasses Gelb umschlägt. Der Überschuß an Phenyljodidfluorid wird nun durch Zugabe von H_2O_2 oder schwefliger Säure zerstört. Die mit Bicarbonat-Lösung gewaschene Chloroform-Lösung wird nach dem Trocknen zweckmäßig in einer Platin-Schale auf dem Wasserbade eingedampft. Dann wird das Jod-benzol mit Heißluft („Fön“) abgeblasen, wobei als Rohprodukt 10.2 g hellgelb gefärbtes Öl hinterbleibt, welches beim Abkühlen fast völlig erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol werden 6.5 g weiße Krystalle vom Schmp. 66° erhalten; das eingeengte Filtrat liefert bei der Destillation bei

13 mm nach einem geringen Vorlauf bei 130—150° 2 g Destillat, ein größtenteils erstarrendes Öl, aus welchem weitere 1.2 g reines α, α -Diphenyl-äthylenfluorid erhalten werden. Der Rückstand der Vakuum-Destillation, ein gelbbraunes, teilweise erstarrtes Öl, wurde auf Ton gestrichen; die dabei erhaltenen Krystalle wurden aus Methanol umgelöst: 0.3 g Desoxy-benzoin, Schmp. 56°.

Bei Anwendung von SiF_4 an Stelle von HF wird ebenfalls $\frac{1}{4}$ der Phenyljodidfluorid-Lösung mit dem Gas gesättigt. Die Ausbeute an Diphenyl-äthylenfluorid ist dieselbe.

Fluorierung von α, α -Diphenyl- β -methyl-äthylen: $\frac{1}{4}$ der Lösung von 14 g Phenyljodidfluorid in 86 g Chloroform wird bei Zimmer-Temperatur mit HF gesättigt, der Rest der Lösung zugegeben und auf -20° gekühlt. Im Lauf von 10 Min. werden 11 g Diphenyl-methyl-äthylen, gelöst in 20 ccm Chloroform, unter gutem Umschütteln zugegeben; die Fluorierung verläuft rasch, ohne Dunkelfärbung. Die wie oben von Phenyljodidfluorid und HF befreite Lösung zeigt eine blaßgelbe Farbe. Das Chloroform wird auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand im Vakuum (2 mm) fraktioniert.

I. 60—64°: Jod-benzol, 9.1 g;

II. 115—120°: Diphenyl-methyl-äthylenfluorid, 10.1 g;

III. Destillations-Rückstand etwa 2 g.

2.195 mg α, α -Diphenyl- β -methyl-äthylenfluorid: 6.259 mg CO_2 , 1.236 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_2$. Ber. C 77.56, H 6.08. Gef. C 77.8, H 6.30.

Fluorierung von *N*-Diäthyl-anilin: 9 g Diäthyl-anilin wurden in 45 ccm Chloroform bei Zimmer-Temperatur mit HF gesättigt. Das Fluorhydrat des Diäthyl-anilins ist in Chloroform löslich. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 14 g Phenyljodidfluorid in 55 ccm Chloroform gegeben, wobei sich das Ganze unter Erwärmung rasch dunkelbraun färbte und durch HF zu rauchen begann. Die Reaktion war rasch beendet, und die Chloroform-Lösung wurde sodann in einer Platin-Schale eingedampft. Das zurückbleibende rotbraune Öl wurde aus Natronlauge einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei Jod-benzol und Amin als hellgelbes Öl übergingen. Im Kolben blieb ein zähes, schwarzbraunes, größtenteils erstarrendes Harz zurück.

A. Das Wasserdampf-Destillat wurde zunächst mit Petroläther mehrfach ausgeschüttelt; aus dem Petroläther wurde das Amin mit verd. Salzsäure ausgezogen. Dieser Auszug wurde, nachdem er alkalisch gemacht war, nochmals einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei 2 g gelbes, fluorhaltiges Öl nach dem Ausäthern erhalten wurden. Zur Entfernung von unangegriffenem Diäthyl-anilin wurden diese 2 g Öl mit 1 g Eisessig versetzt und zu einer auf -5° gekühlten Lösung von 4 g diazotierter Sulfanilsäure gegeben, wobei das Diäthyl-anilin rasch zum Azofarbstoff kuppelte. Nach 20 Min. wurde die Lösung erwärmt und die unverbrauchte Diazo-sulfanilsäure verkocht. Dann wurde durch die stark alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, wobei das *p*-Fluor-*N*-diäthyl-anilin als hellgelbes Öl überging. Der Äther-Auszug des Destillats hinterließ 1.6 g Fluor-diäthylanilin; dieses wurde destilliert, Sdp. 214° (unkorr.) bei Atmosphärendruck. Hellgelbes Öl, schwerer als Wasser.

50.1 mg *p*-Fluor-*N*-diäthyl-anilin: 3.60 ccm N (19°, 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NF}$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.41.

B. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation des Rohprodukts, etwa 6 g einer schwarzbraunen, klebrigen Masse, ist in verd. Schwefelsäure größtenteils löslich. Diese Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Ammoniak versetzt, wobei 3.7 g einer hell gelbbraunen, flockigen Masse ausfielen. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, wird das *N,N'*-Tetraäthyl-benzidin in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 89.5–90° erhalten. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von 86° trifft nicht für reine Präparate zu. Der Misch-Schmelzpunkt wurde geprüft.

76. R. E. Lyons und E. D. Scudder: Über die Darstellung von Telluro-ketonen.

(Eingegangen am 13. Dezember 1930.)

Die Methode von Lyons und Bradt¹⁾ zur Darstellung von Selenoketonen ist auf die Herstellung einiger Repräsentanten der bisher noch unbekanntem Klasse der Telluro-ketone ausgedehnt worden, wobei gleichzeitig die Arbeiten über die Gewinnung von Thio-, Seleno- und Telluro-ketonen abgerundet und Daten zur weiteren vergleichenden Untersuchung organischer Verbindungen der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur nachgetragen wurden.

Die Synthese der Telluro-ketone wurde durch Einwirkung von Tellurwasserstoff, aus Aluminiumtellurid und Salzsäure, auf ein gekühltes Gemisch des entsprechenden Ketons mit konz. Salzsäure erreicht.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung von Aluminiumtellurid.

Selen-freies Tellurdioxyd wurde in einem mit Deckel versehenen Schmelztiegel aus Ton mit durchgeseibtem (20 Maschen)²⁾ Aluminium erhitzt. Die Reaktion kann folgendermaßen ausgeführt werden: die Gesamtmenge des Aluminiums wird, mit einem kleinen Teil des Tellurdioxyds vermischt, bis zum Schmelzen erhitzt, dann in kleinen Portionen der Rest des Tellurdioxyds zugesetzt und schließlich die ganze Masse stärker erhitzt, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist. Das Aluminiumtellurid setzt sich beim Erkalten als sehr harte Masse ab und sollte deshalb am besten aus dem Tiegel entfernt werden, solange die Masse noch rotglühend ist.

Die Reaktion verläuft ebenso, wenn die ganze Menge des Tellurdioxyds zunächst mit einem Teil des Aluminiums vermischt und dann allmählich während des Reaktionsverlaufs Aluminium zugesetzt wird.

Beide Verfahren sind langwierig und erfordern zum Schluß sehr starkes Erhitzen, um vollständige Überführung in das Tellurid zu erreichen.

Die folgende Methode führt schneller zum Ziel und gewährleistet vollständige Überführung des Dioxyds in Tellurid: Der Schmelztiegel wird mit einer kleinen Menge eines Gemisches aus Aluminium (20 Maschen) und etwa 1% Überschuß an Tellurdioxyd beschickt und der Inhalt mit einer Schicht von gekörntem Aluminium bedeckt. Zunächst wird erhitzt, bis die Reaktion in Gang gekommen ist, dann die Flamme entfernt und

¹⁾ Lyons u. Bradt, B. 60, 824 [1927].

²⁾ Bei Verwendung von gepulvertem Aluminium verläuft die Reaktion sehr heftig und ist schwer zu kontrollieren.