

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs. a) Jodometrisch: Die Lösung von 29.5 mg Sbst. in 50 ccm peroxyd-freiem Äther wurde in CO₂-Atmosphäre mit angesäuerter Jodkalium-Lösung 11 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Es wurden verbraucht: 4.20 ccm *n*/₁₀-Thiosulfat-Lösg., entspr. 3.4 mg O = 11.3%; ber. 21.05% O. — b) Mittels Titantrichlorids: Die Lösung von 19.5 mg Sbst. in 50 ccm peroxyd-freiem Äther wurde in CO₂-Atmosphäre mit 25 ccm TiCl₃ 7 Stdn. geschüttelt. Dann wurden die Schichten in einem mit CO₂ gefüllten Scheidetrichter getrennt, der Äther mit Wasser durchgeschüttelt und das Waschwasser mit der wäßrigen Schicht vereinigt. Die überschüssige Titantrichlorid-Lösung wurde mit Ferrichlorid zurücktitriert. Verbrauch: 3.50 ccm *n*/₁₀-TiCl₃-Lösg., entspr. 2.8 mg O = 14.36%; ber. 21.05% O.

Spaltung mit Ferrosulfat: Die Lösung von 0.1307 mg Sbst. in 200 ccm peroxyd-freiem Äther wurde mit 50 ccm Ferrosulfat-Lösung vorsichtig unterschichtet. Nach 2-tägigem Stehen wurden wäßrige und ätherische Schicht von den Eisensalzen abdestilliert. — Die Bestimmung der Ameisensäure erfolgte in der Weise, daß die Flüssigkeit (ätherische und wäßrige Schicht) bei Eiskühlung (um den Eintritt der Cannizzaroschen Reaktion zu verhindern) mit *n*/₁₀-NaOH durchgeschüttelt und die überschüssige Lauge mit *n*/₁₀-HCl zurücktitriert wurde. Verbrauch: 13.46 ccm *n*/₁₀-NaOH, entspr. 61.9 mg H.CO₂H = 78% d. Th. (79 mg). Weiter zugesetzte Lauge wurde nicht mehr verbraucht. Es findet also unter den obigen Bedingungen keine Disproportionierung des entstandenen Formaldehyds in Ameisensäure und Methylalkohol statt. — Nach der Bestimmung der Ameisensäure wurde der Gehalt der beiden Schichten an Formaldehyd nach Blank und Finkenbeiner ermittelt. Man fügte 10 ccm neutrales 3-proz. H₂O₂ und 30 ccm *n*/₁₀-NaOH hinzu, schüttelte einige Male um und erwärmte schließlich 30 Min. unter Rückfluß im Wasserbade von 70°. Verbrauch: 18.95 ccm *n*/₁₀-NaOH, entspr. 56.8 mg Formaldehyd; ber. 51.6 mg CH₂O, wenn aus 1 Mol. Tetraoxymethylen-diperoxyd 2 Mol. Formaldehyd entstehen. Gef. also 110% d. Th.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützte diese Arbeit durch bereitwilligste Gewährung von Mitteln, wofür ihr auch hier ergebenst gedankt sei!

147. Günther Schiemann und Wolfgang Winkelmüller: Über aromatische Fluorverbindungen, XIV. Mitteil.: Umsetzungen mit *p*-Fluorphenyl-hydrazin und Bemerkungen über *N*-alkylierte Fluor-aniline¹⁾.

(Eingegangen am 3. April 1933.)

Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen von G. Schiemann und Mitarbeitern über aromatische Fluorverbindungen ist die Klärung der Frage, welche Umsetzungen ohne Störung durch ein im Molekül vorhandenes Fluoratom verlaufen. Im Rahmen dieser Fragestellung interessieren die Umsetzungen mit fluoriertem Phenyl-hydrazin. Seine Kondensations-Reaktionen ermöglichen die Herstellung fluor-haltiger Derivate von Carbonylverbindungen und eröffnen Wege zu heterocyclischen Verbindungen, deren Molekül Fluor enthält. Aus diesen Gründen beschäftigen wir uns mit *p*-Fluorphenyl-hydrazin.

Über diese — übrigens bisher nicht analysierte — Verbindung findet sich nur eine Angabe von I. J. Rinkes²⁾, der sie durch Reduktion diazotierten *p*-Fluor-anilins mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung erhielt und den Erstarrungspunkt 36.8° feststellte. Der-

¹⁾ XIII. (versehentlich als XII. bezeichnete) Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 101 [1932]; XII. Mitteil.: B. **65**, 1439 [1932].

²⁾ I. J. Rinkes, Chem. Weekbl. **1914**, 362 (C. **1914**, 1 2036).

Als Ergebnis der geschilderten Versuchs-Reihen ist also festzustellen, daß Fluorphenyl-hydrazin zu verschiedenartigen Kondensations-Reaktionen verwendet werden kann.

Im Anschluß an diese Versuche mit *p*-Fluorphenyl-hydrazin möchten wir einige Bemerkungen über die Darstellung *N*-alkylierter Fluor-aniline veröffentlichen.

Während J. v. Braun und W. Rudolph⁸⁾ *o*-Fluor-*N*-dimethyl-anilin vom Sdp.₁₃ 64—65° durch Methylierung von *o*-Fluor-anilin darstellten, gewannen O. Dimroth und W. Bockemüller⁹⁾ die *p*-Verbindung durch Einwirkung von Bleitetrafluorid auf *N*-Dimethyl-anilin, und W. Bockemüller¹⁰⁾ erhielt etwa 1 g *p*-Fluor-*N*-diäthyl-anilin neben Tetraäthyl-benzidin, als er Phenyljodidfluorid mit fluorwasserstoffsauerm *N*-Diäthyl-anilin reagieren ließ. Für die *o*- und *m*-Fluor-*N*-dialkyl-aniline ist sicherlich die Alkylierung der Fluor-aniline das beste Darstellungs-Verfahren.

Für die Gewinnung einfacher *p*-Fluor-*N*-alkyl-aniline dürfte dagegen das Borfluorid-Verfahren¹¹⁾ empfehlenswert sein, dessen Anwendbarkeit auf *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin Hr. Pillarsky¹²⁾ zuerst prüfte, schon ehe Dimroth und Bockemüller ihre Versuche bekanntgaben. Die trockne Zersetzung der Diazoniumborfluoride aus *p*-Amino-*N*-dimethyl- und -*N*-diäthyl-anilin liefert zwar nur Ausbeuten um 20%, und diese konnten auch nicht durch Zusatz von Sand¹³⁾ oder einem sonstigen Verdünnungsmittel verbessert werden. Aber die Diazotierungen verlaufen mit wesentlich besserer Ausbeute, und die Ausgangsstoffe sind aus den Nitrosoverbindungen so leicht zugänglich und billig, daß die Bereitung größerer Mengen von *p*-Fluor-*N*-dialkyl-anilinen am besten auf diesem Wege erfolgt.

Beschreibung der Versuche.

p-Fluorphenyl-hydrazin²⁾.

Die aus 22 g *p*-Fluor-anilin, 80 ccm halbkonz. Salzsäure und 15 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser bei etwa -5° hergestellte Diazoniumsalz-Lösung wurde in eine eisgekühlte gesättigte Lösung von 130 g kryst. Natriumsulfit rasch eingegossen und die entstandene klare, orangefote Lösung unter Umschütteln allmählich mit 60 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die jetzt gelbe Lösung wurde nach Erwärmen auf dem Wasserbade und Zusatz von etwas Eisessig mit wenig Zinkstaub völlig entfärbt. Nach Versetzen der heiß filtrierten Flüssigkeit mit 120 ccm konz. Salzsäure schied sich beim Erkalten ein Krystallbrei von salzsaurem *p*-Fluorphenyl-hydrazin ab, der scharf abgesaugt, mit Salzsäure (1:3) gewaschen und im Scheidetrichter unter Äther mit 60 ccm 4-*n*. Natronlauge zersetzt wurde. Bei einer ersten Vakuum-Destillation des durch vollständiges Ausäthern, Trocknen der Äther-Lösung mit wasser-freiem Kaliumcarbonat und Verdampfen des Äthers gewonnenen öligen Rückstandes ging die Hauptmenge unter 25 mm konstant bei 133° über; nach weiterer 2-maliger Destillation ergaben sich 18.5 g *p*-Fluorphenyl-hydrazin als schwach gelbliches Destillat vom

⁸⁾ J. v. Braun u. W. Rudolph, B. **64**, 2467, 2469 [1931].

⁹⁾ O. Dimroth u. W. Bockemüller, B. **64**, 524 [1931].

¹⁰⁾ W. Bockemüller, B. **64**, 529 [1931].

¹¹⁾ G. Balz u. G. Schiemann, I. Mitteil.: B. **60**, 1186 [1927].

¹²⁾ R. Pillarsky, Dissertat., Hannover 1930, S. 24.

¹³⁾ vergl. G. Schiemann u. R. Pillarsky, V. Mitteil.: B. **62**, 3036 [1929].

Sdp.₂₁ 129.2⁰, das in der Vorlage zu farblosen Prismen vom Schmp. 39⁰ erstarrte; die Reinausbeute betrug demnach 74%.

0.1921 g Sbst.: 0.4007 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — 0.2209 g Sbst.: 44 ccm N (24⁰, 755 mm).
C₆H₇N₂F (126). Ber. C 57.14, H 5.55, N 22.22. Gef. C 56.89, H 5.53, N 22.83.

Das salzsaure Salz, dargestellt in wasser-freier ätherischer Lösung mit alkohol. Salzsäure und aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert, lag in farblosen Nadeln vor, die sich beim Erhitzen im Röhrchen unt. Zers. verflüchtigten, ohne zu schmelzen.

C₆H₇N₂F.HCl (162.5). Ber. N 17.23. Gef. N 17.28.

p-Fluorphenyl-hydrazone. a) Von Salicylaldehyd: Das rohe, in quantitativer Ausbeute erhaltene Hydrazone hatte den Schmp. 166⁰, durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in schwach gelblichen Blättchen vom Schmp. 166.5⁰ erhalten.

C₁₃H₁₁ON₂F (230). Ber. N 12.2. Gef. N 12.3.

b) Glucosazon, dargestellt durch 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen einer Mischung von 2.5 g *p*-Fluorphenyl-hydrazin, dem gleichen Volumen 50-proz. Essigsäure und der 3-fachen Menge Wasser, zeigte den Zers.-Pkt. 185⁰ und wurde in einer Ausbeute von 73% (2 g) erhalten; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Zers.-Pkt. der mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln auf 187—188⁰.

C₁₈H₂₀O₄N₄F₂ (394.5). Ber. N 14.2. Gef. N 14.2.

c) Von Acetyl-benzoyl: Beim Zusammengeben von je $\frac{1}{10}$ Mol. (12.6 g) *p*-Fluorphenyl-hydrazin und (14.8 g) Acetyl-benzoyl entstand unter starker Erwärmung in quantitativer Ausbeute ein gelber Krystallkuchen vom Schmp. 179.5⁰. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Benzoyl-acetyl-*p*-fluorphenyl-hydrazon in schönen, gelben Blättchen erhalten, ohne daß sich der Schmp. erhöhte.

C₁₅H₁₃ON₂F (256). Ber. C 70.3, H 5.1, N 10.9. Gef. C 70.0, H 5.3, N 11.3.

2-Methyl-5-fluor-indol (I). Eine Mischung von 2.5 g *p*-Fluorphenyl-hydrazin mit 2.5 g Aceton wurde nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen im siedenden Wasserbade unter Rückfluß und nach Zugabe von 7 g wasserfreiem Zinkchlorid unter gutem Umrühren 5 Min. im Ölbade auf 180⁰ erwärmt. Aus der mit der 4-fachen Menge verd. Salzsäure versetzten Schmelze konnten durch Wasserdampf-Destillation 1.2 g der Verbindung I, entspr. einer Ausbeute von 43%, in Krystallen vom Schmp. 100⁰ erhalten werden. Nach mehrfachem Umlösen aus Ligroin wurden schöne, schwach gelbliche, flache Nadeln vom Schmp. 102⁰ erhalten.

0.1108 g Sbst.: 0.2945 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1105 g Sbst.: 9.2 ccm N (22⁰, 767 mm).

C₉H₈NF (149). Ber. C 72.49, H 5.37, N 9.40. Gef. C 72.49, H 5.47, N 9.72.

1-*p*-Fluorphenyl-3-methyl-4-isopropyliden-pyrazolon-(5) (II) und 4,4'-Isopropyliden-bis-[1-*p*-fluorphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (III): Eine Lösung von 10 g *p*-Fluorphenyl-hydrazin in 74 ccm 50-proz. Essigsäure wurde mit 12.7 g frisch destilliertem Acetessigester 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der orangeroten klaren Lösung kristallisierte nach längerem Stehen auch unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung nichts aus; erst auf Zusatz von Wasser schied sich ein in Kälte-Mischung allmählich erstarrendes, gelbes Öl ab, das nach Trocknen im Vakuum-Exsiccator 19 g gelbbraunes, rohes 1-*p*-Fluorphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit unscharfem Schmp. darstellte.

Da sich dieses Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schlecht reinigen ließ, wurde es mit überschüssigem Aceton etwa $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten kristallisierte ein hellgelber Niederschlag vom Schmp. 133.5⁰ aus, der sich unter

dem Mikroskop als ein Gemisch gelber und farbloser Krystalle erwies. Der gelbe Anteil (II) ließ sich mit Aceton leicht herauslösen, so daß ein rein weißer, in Aceton kaum löslicher Rückstand vom Schmp. 140,5⁰ (unter Gelbfärbung und Zers.) hinterblieb. Diese Verbindung III wurde aus Alkohol umkrystallisiert bis zum Schmp. 141,5⁰, wobei sich die Lösung gelb färbte und stets wiederum etwas gelbe, in Aceton lösliche Verbindung II mitentstand. Diese konnte für sich aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom konstant bleibenden Schmp. 136⁰ erhalten werden.

0,1013 g Sbst. (II): 0,2509 g CO₂, 0,0527 g H₂O. — 0,1057 g Sbst. (III): 0,2523 g CO₂, 0,0530 g H₂O. — 0,1088 g Sbst. (II): 11,2 ccm N (21⁰, 761 mm). — 0,1149 g Sbst. (III): 13,2 ccm N (17⁰, 740 mm).

C₁₃H₁₃(ON₂F (232). Ber. C 67,24, H 5,60, N 12,07. Gef. C 67,55, H 5,82, N 11,97.
C₂₃H₂₂O₂N₄F₂ (424). Ber. C 65,09, H 5,19, N 13,21. Gef. C 65,10, H 5,61, N 13,17.

p-Fluor-*N*-dimethyl-anilin⁹⁾. (Mitarbeitet von R. Pillarsky.)

17 g salzsaures *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin wurden mit der berechneten Menge Natriumnitrit in konz. salzsaurer Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung diazotiert. Beim Versetzen der Diazoniumchlorid-Lösung mit konz. Borfluorwasserstoffsäure fielen 13 g *p*-Dimethyl-amino-phenyldiazoniumborfluorid in leuchtend gelben Krystallen vom Zers.-Pkt. 151⁰ aus, entspr. einer Ausbeute von 56⁰/₀.

0,2130 g Sbst.: 22,3 ccm N (24⁰, 757 mm)¹⁴⁾.

C₈H₁₀N₃.BF₄ (235). Ber. (Diazo-)N 11,9. Gef. N 12,0.

Das innige Gemisch von 10 g dieses Diazoniumborfluorides mit 20 g Sand wurde durch vorsichtiges Erwärmen trocken zersetzt; nach Wasserdampf-Destillation, Ausäthern, Abdampfen des Äthers und Vakuum-Destillation wurde 1 g *p*-Fluor-*N*-dimethyl-anilin vom Sdp.₁₆ 78–79,5⁰ und Schmp. 25⁰ erhalten, d. h. eine 17-proz. Ausbeute erzielt.

Ebenso wurden aus 85 g salzsaurem *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin 59 g Diazoniumsalz in 50-proz. Ausbeute gewonnen, deren trockne Zersetzung 6 g *p*-Fluor-*N*-dimethyl-anilin, d. h. eine Ausbeute von 17,2⁰/₀ ergab.

0,2128 g Sbst.: 0,5397 g CO₂, 0,1368 g H₂O. — 0,2296 g Sbst.: 20,3 ccm N (23⁰, 769 mm).

C₈H₁₀NF (139). Ber. C 69,0, H 7,2, N 10,1. Gef. C 69,2, H 7,2, N 10,3.

Der Schmp. der Base ließ sich durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol nicht erhöhen. Das salzsaure Salz, dargestellt in ätherischer Lösung mit alkohol. Salzsäure, ist aus Benzol umkrystallisierbar, zieht begierig Wasser an und schmilzt bei 118⁰.

Pikrat: Aus einer kurz aufgekochten Lösung von molaren Mengen Base und Pikrinsäure in Benzol fielen beim Erkalten gelbe Prismen vom Schmp. 147⁰ aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 151,5⁰ schmolzen.

C₁₄H₁₃O₇N₄F (368). Ber. N 15,22. Gef. N 15,25.

p-Fluor-*N*-diäthyl-anilin¹⁰⁾.

20 g salzsaures *p*-Amino-*N*-diäthyl-anilin wurden in konz. Salzsäure mit 7,5 g Natriumnitrit bei –8⁰ bis +2⁰ diazotiert. Auf Zusatz von 45 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure schieden sich 21,8 g *p*-Diäthylamino-phenyl-

¹⁴⁾ vergl. V. Mittel.: B. 62, 3042 (1929).

diazoniumborfluorid in gelben, aus Wasser umkrystallisierbaren Nadeln vom Zers.-Pkt. 113° aus, entspr. einer Ausbeute von 83 %.

0.2020 g Sbst.: 18.8 ccm N (22° , 747 mm).

$C_{10}H_{14}N_3.BF_4$ (263). Ber. (Diazo-)N 10.6. Gef. N 10.6.

Die trockne Zersetzung von 20 g dieses Diazoniumborfluorides schritt nach anfänglichem Erwärmen von selbst ruhig fort und lieferte durch die oben beschriebene Aufarbeitung neben viel harzigem Rückstande 2.5 g reines *p*-Fluor-*N*-diäthyl-anilin vom Sdp.₁₂ $92.5^{\circ 15}$), entspr. einer Ausbeute von 20 %.

0.2092 g Sbst.: 15.8 ccm N (21° , 756 mm).

$C_{10}H_{14}NF$ (167). Ber. N 8.4. Gef. N 8.7.

Pikrat: Aus einer kurze Zeit aufgekochten Lösung von molaren Mengen Base und Pikrinsäure in Benzol fielen beim Erkalten gelbe Prismen vom Schmp. 147° aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstant bleibenden Schmp. 150.5° zeigten.

$C_{16}H_{17}O_7N_4F$ (396). Ber. C 48.5, H 4.3, N 14.1. Gef. C 48.5, H 4.6, N 14.2.

Hrn. Prof. Skita danken wir wiederum für Unterstützung durch Institutsmittel.

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

148. E. Wertyporoch: Chlorierungen der Paraffine (II. Mittel.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 8. April 1933.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Chlorierung von Toluol-Derivaten die Gegenwart kleiner Mengen $SbCl_5$ ($1/100$ Mol.), die selbst nicht chlorierend wirken, die Monochlorierung stark fördern, daß dagegen bei Anwendung von Jod als Katalysator reichlich höhere Chloride gebildet werden. Es lag nahe, weiter die Wirkung beider Katalysatoren bei der Chlorierung von flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen nachzuprüfen, weil die Chlorierung dieser Stoffe technisch von Bedeutung ist.

Von den leicht flüchtigen Paraffinen wird hauptsächlich ein Gemisch von beiden Pentanen, die etwa 40 % des Gasolins ausmachen, in Amerika in großem Maßstabe für die Gewinnung der als Lösungsmittel wertvollen Amylacetate chloriert. Zugaben von unlöslichen und nicht-flüchtigen Metallchloriden ergeben zwar hohe Ausbeuten an Monoverbindungen, wirken aber dabei umlagernd zu sekundären und tertiären Chloriden²⁾. Die manchmal angegebenen Ausbeuten in technischen Verfahren beziehen sich nur auf das verbrauchte Chlor.

Es wurde *n*- und *i*-Pentan (feucht und trocken) ohne und bei Gegenwart von Katalysatoren wie $SbCl_5$ und Jod in der Siedehitze chloriert (ohne und mit Sonnenlicht). Außerdem wurde *n*-Hexan, *n*-Heptan aus Petroleum und die drei Benzin-Fractionen von $30-50^{\circ}$, $50-60^{\circ}$ und $60-70^{\circ}$ Sdp. wie oben behandelt. Als Beispiel für einen cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoff wurde Cyclohexan chloriert.

¹⁵⁾ W. Bockemüller gibt 214° bei Atmosphärendruck an.

¹⁾ E. Wertyporoch, A. **493**, 153 [1932]. ²⁾ E. Ayres, C. **1929**, II 2935.