

35 g Imid wurden in 140 ccm Petroläther gelöst und im Vak. bei Raumtemp. das Lösungsmittel abdestilliert. Infolge der stark absinkenden Temp. begann sich das Imid bald in derben, glitzernden, farblosen Krystallen abzuscheiden. Nachdem etwa 100 ccm verdunstet waren, wurde rasch abgesaugt und das Krystallpulver mit stark gekühltem Petroläther mehrmals nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt B schmolz mit geringer Trübung bei 54—56°. Ausb. 26.5 g. Aus der Mutterlauge wurden durch Wiederholung des Verfahrens 3.5 g des Stoffs C erhalten, der mit geringer Trübung zwischen 51—54° schmolz. Aus den gesammelten Mutterlauen mehrerer C-Fractionen wurde das schwach gelbliche Produkt D gewonnen, das von 52—54.5° trüb schmolz. Das Präparat BC stellt ein mechanisches Gemisch der Fraktionen B und C dar. Das Prod. A, das völlig klar bei 52—56° schmolz, wurde aus dem Präparat B durch nochmalige Umkrystallisation aus Petroläther erhalten. Präparat E war ein 1½ Jahre altes Rohprodukt. Stoff F war ein 1 Jahr altes Präparat, das seinerzeit⁵⁾ durch Umkrystallisation aus Methanol gewonnen war. Es schmolz trübe von 52—54°.

Das β-Polymere hatte sich beim längeren Stehenlassen der C-Mutterlauen ausgeschieden. Es wurde nur durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther gereinigt und schmolz bei 130—135°. Im Versuch 15 wurde unter denselben Bedingungen weiter erhitzt. Es wurden gefunden nach je 1½ Stdn.: 6.6, 10.4, 10.4, 5.0 und 7.6 mg CO₂, insgesamt demnach nach 9-stdg. Einwirkung 65.4 mg CO₂ = 62.6 % des eingewogenen β-Polymeren. Das harzige Umwandlungsprodukt des Carboditolyimids war aus den Mutterlauen der Methanol-Umkrystallisation gewonnen worden.

Das bas. Imid B vom Schmp. 86—88° war durch Umkrystallisation aus Äther⁶⁾ erhalten worden. Durch anschließende Krystallisation aus absol. Alkohol konnte nunmehr ein noch reineres Präparat A vom Schmp. 88—90° gewonnen werden. Hierzu wurden 120 ccm absol. Alkohol zum Sieden erhitzt und unter Umschwenken rasch 50 g bas. Imid B gelöst. Beim Abkühlen schieden sich verfilzte, feine, farblose Nadeln aus, die abgesaugt und 2-mal mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Ausb. 48—49 g. Es gelang nicht, aus dem Rohprodukt direkt durch Umkrystallisation aus absol. Alkohol unter Weglassen der Ätherreinigung ein ähnliches reines Produkt zu erhalten.

Je 1¼ Stdn. waren die Versuche Nr. 1, 2, 7, 9, 10, 11—14, 16—18, je 1½ Stdn. die Versuche Nr. 3, 5, 6, 8, 15 und 1¾ Stdn. der Versuch Nr. 4 durchgeführt worden.

Zum Versuch Nr. 3 war krystallwasserhaltige Oxalsäure angewandt worden.

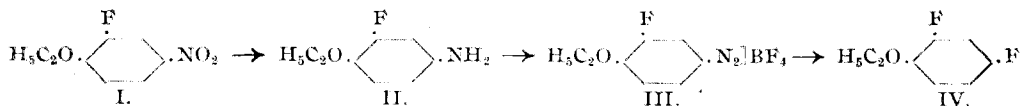
65. Muvaffak Seyhan: Über aromatische Fluorverbindungen, Nachtrag zur XXIII. Mitteil. von G. Schiemann und M. Seyhan: Versuche zur Gewinnung difluorierter Phenole*) (mitbearbeitet von Nermin Esmer).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Istanbul.]

(Eingegangen am 13. Januar 1939.)

In einer früheren Abhandlung über difluorierte Phenole*) wurden Versuche zur Darstellung des 2,4-Difluor-phenetols beschrieben, dessen Verseifung in gleicher Weise wie beim 2,4-Difluor-anisol das entsprechende Phenol liefern mußte¹⁾. Seine Darstellung schien aber nach den damaligen Versuchen unbefriedigend und wurde daher aufgegeben. Nunmehr konnte jedoch unter abgeänderten Versuchsbedingungen das 2,4-Difluor-phenetol in der verhältnismäßig guten Ausbeute von 45% erhalten werden.

Entsprechend der Formelfolge:



⁵⁾ B. 71, 1514 [1938].

⁶⁾ B. 70, 2396 [1937].

¹⁾ B. 71, 1516 [1938].

²⁾ B. 70, 2399 [1937].

wurde 2-Fluor-phenetol zunächst unter denselben Versuchsbedingungen wie damals nitriert, wobei neben wenig gelben Krystallen viel ölige Abscheidung entstand, die wiederholt nachtitriert werden mußte. Die erhaltene Ausbeute von 37% an übertrifft die früher angegebene²⁾. Die Reduktion von I wurde erstmalig, statt mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, mit Eisen durchgeführt. Auch die hierbei erzielte Ausbeute an II (79%) ist erheblich besser als früher (55%)³⁾. Die erstmalige Darstellung des reinen 3-Fluor-4-äthoxyphenyl-diazoniumborfluorids (III) vom Zers.-Pkt. 82° gelang in einer Ausbeute von 37%, seine trockne Zersetzung führte zum bisher unbekanntem 2,4-Difluor-phenetol (IV). Es stellt eine wasserklare Flüssigkeit von angenehmem anisol-ähnlichem Geruch und dem Sdp.₁₈ 72° dar.

Beschreibung der Versuche.

2-Fluor-4-amino-phenetol (3-Fluor-*p*-phenetidol) (II).

Das für die Versuche benötigte 2-Fluor-4-nitro-phenetol wurde nach den Angaben von G. Schiemann und M. Seyhan aus 49 g *o*-Fluor-phenetol dargestellt³⁾. Das nach dem Nitrieren zurückgebliebene gelbe Öl konnte nach Trocknen mit Natriumsulfat unter denselben Versuchsbedingungen nochmals nitriert werden. Die erhaltenen 24 g entsprachen einer Ausbeute von 37% und schmolzen nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 77°⁴⁾.

In eine Lösung von 18 g I in 120 ccm Alkohol mit 24 g Eisenpulver wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß binnen 1 Stde. 150 ccm konz. Salzsäure nach und nach eingetragen. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl, das nicht krystallisierte. Durch Behandeln der konzentrierten ätherischen Lösung mit salzsaurem Alkohol wurden 15 g des salzsauren 2-Fluor-4-amino-phenetols vom Schmp. 239° erhalten. Ausb. 79%.

3-Fluor-4-äthoxy-phenyl-diazoniumborfluorid.

Eine Diazoniumchlorid-Lösung aus 15 g salzsaurem II mit 5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser ergab auf Zusatz von 25 ccm Borfluorwasserstoffsäure sofort 3-Fluor-4-äthoxy-phenyl-diazoniumborfluorid. Weiße seidige Nadeln aus Alkohol, Zers.-Pkt. 82°. Ausb. 7 g (37% d. Th.).

0.0602 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 762 mm).

(C₈H₈ON₂F)BF₄ (254). Ber. N 11.0. Gef. N 10.8.

2,4-Difluor-phenetol (VI).

Die Zersetzung von im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrockneten 5.5 g III verlief normal und lieferte in etwa 5 Min. ein rotes Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Ausb. 1.5 g (44% d. Th.), Sdp.₁₈ 72° (konstant). Es hinterblieb eine geringe Menge dunkel gefärbtes Öl, das nicht näher untersucht wurde.

0.1853 g Sbst.: 0.4102 g CO₂, 0.0886 g H₂O.

C₈H₈OF₂ (158). Ber. C 60.7, H 5.1. Gef. C 60.4, H 5.3.

²⁾ B. **66**, 1185 [1933] und **70**, 2400 [1937].

³⁾ B. **70**, 2400 [1937].

⁴⁾ B. **66**, 1185 [1933].