

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen
Hochschule Hannover

Über Fluorphenole

20. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen ¹⁾

Von **Günther Schiemann**

Mitbearbeitet von

Wolfgang Winkelmüller, Erwin Baesler und Eduard Ley

(Eingegangen am 28. März 1935)

Der Aufforderung, in diesem Hefte einen Beitrag aus unserem Forschungsgebiete zu liefern, wird um so lieber nachgekommen, als der Verfasser seinem Lehrer Heinrich Biltz besonderen Dank schuldet für die erste Einführung in die Chemie, für wohlmeinende Förderung während des Studiums, besonders für die lehrreiche Zusammenarbeit bei der Doktorarbeit, dann aber auch weiterhin für das stets rege und menschlich nahe Verständnis für die Wege und das Streben des Jüngeren. Es möge aus unserm Arbeitsgebiete einiges über fluorierte Phenole mitgeteilt werden; denn für unser Ziel, physiologische Eigenschaften und mögliche pharmazeutische oder andere Verwendungen von organischen Fluorverbindungen zu erforschen, verdienen gerade Oxyverbindungen wegen ihrer Wasserlöslichkeit besonderes Interesse.

Für die Darstellung von Fluorphenolen kommen zwei Wege in Betracht, erstens die Einführung einer OH-Gruppe in aromatische Fluorverbindungen, zweitens die Einführung von Fluor in Phenole oder ihre Äther. Der erste Weg beruht auf der Diazotierung von Fluoranilinen und Verkochnung der erhaltenen Fluor-aryl-diazoniumsalzlösungen.

F. Swarts ²⁾ gelangte durch Diazotierung von m-Fluoranilin und Verkochnung der Diazoniumsulfatlösung zu m-Fluorphenol, nachdem I. J. Rinkes mit dem gleichen Verfahren p-Fluorphenol darstellte, aber o-Fluor-

phenol nur in verschwindender Menge erhalten konnte³⁾. Dieser Austausch der Aminogruppe von Fluoranilinen wurde auch von H. H. Hodgson und J. Nixon⁴⁾ für *m*- und *p*-Fluorphenol benützt und dürfte für die *m*-Verbindung die billigste Darstellungsmethode sein; denn *m*-Fluornitrobenzol läßt sich schnell und in brauchbarer Ausbeute aus *m*-Nitranilin gewinnen⁵⁾. Auch sonst wird sich diese nachträgliche Einführung einer phenolischen Oxygruppe in eine bereits vorher Fluor enthaltende Verbindung manchmal empfehlen. So stellten B. C. Becker und R. Adams⁶⁾ ein Fluor-xylenol, das 1-Fluor-2,4-dimethyl-5-oxybenzol, aus dem entsprechenden Fluor-xylydin her, und G. Schiemann und W. Winkelmüller⁷⁾ gelang die vergleichsweise Darstellung eines Fluortyrosins, des *d,l*-3-Fluor-4-oxy-phenyl-alanins, durch Diazotierung und Verkoehung von 3-Fluor-4-amino-phenyl-alanin.

Die Anwendung dieser Methode auf das früher beschriebene 4-Fluor-1-naphthylamin⁸⁾ führte nun zum ersten fluorierten Naphthol, dem 4-Fluor-1-naphthol vom Schmp. 115°, über das später eingehender berichtet werden soll. Auf einem anderen Wege zu Fluornaphtholen zu gelangen, glückte bisher nicht, besonders führte die Alkalischmelze kernfluorierter Naphthalinsulfonsäuren ebensowenig zum Ziele wie bei Chlor- und Bromverbindungen⁹⁾.

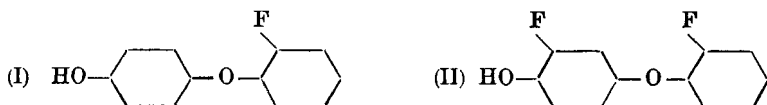
Von mehrkernigen fluorierten Phenolen ist sonst kaum etwas bekannt, wenn man von der Erwähnung eines als Nebenprodukt erhaltenen und nicht näher untersuchten 4-Fluor-4'-oxy-diphenyls von O. Wallach und F. Heusler¹⁰⁾ absieht und von den Umsetzungsprodukten einiger nitrierter Fluordiphenyle mit alkoholischem Alkali¹¹⁾. Becker und Adams⁶⁾ gewannen aus Fluorjodanisol ein Difluor-dimethoxy-diphenyl.

Da die Einführung von Fluor bei aromatischen Verbindungen an das Vorhandensein von diazotierbaren Aminogruppen geknüpft ist, könnte man ferner zur Gewinnung der Fluorphenole von Aminophenolen ausgehen.

Tatsächlich konnte F. Swarts²⁾ durch Diazotierung von *o*- und *p*-Aminophenol in konz. flußsaurer Lösung in geringer Ausbeute zu *o*- und *p*-Fluorphenol gelangen. Aber eine brauchbare Darstellungsmethode läßt sich hierauf nicht gründen. Und auch das Borfluoridverfahren, das sich sonst allgemein bewährte¹²⁾, versagt bei Aminophenolen, weil freie Oxygruppen die Diazoniumborfluoride so leicht löslich machen, daß sie sich nicht in präparativ brauchbarer Menge aus ihren Lösungen ausscheiden.

Dagegen konnte ein gutes Verfahren zur Gewinnung von Fluorphenolen auf der Verseifung der Fluorphenoläther aufgebaut werden¹³⁾. Sowohl Fluoranisole wie Fluorphenetole sind

aus den entsprechenden Anisidinen oder Phenitidinen, von denen die o- und p-Verbindungen billig sind, leicht zu erhalten. Das Borfluoridverfahren liefert sie in Ausbeuten bis etwa 70 und im ungünstigsten Falle wenigstens über 20⁰/₀, bezogen auf diazotiertes Amin. Die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure verläuft glatt, und ihre Ausbeute konnte durch Zusatz von Essigsäureanhydrid noch gesteigert werden¹⁴). Um nun die Gewinnung der Fluorphenole aus ihren Äthern zu verbessern, wurde erneut versucht, diese mit Aluminiumchlorid zu verseifen. F. Swarts wandte es erstmalig auf o- und p-Fluorphenetol an¹⁵), und auch I. J. Rinkes¹⁶) stellte p-Fluorphenol durch Verseifung von p-Fluoranisol mit Aluminiumchlorid dar, allerdings ohne dabei genaue Ausbeuten anzugeben. Wir erzielten nun bei Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel etwa 70-prozent. Ausbeuten, bei der Verseifung von m-Fluoranisol zu m-Fluorphenol sogar über 95⁰/₀. Auch auf zwei unten beschriebene Methoxydiphenyläther (VI) und (VII) ließ sich diese Methode anwenden und führte zu dem bisher unbekanntem 2-Fluor-4'-oxy-diphenyl-äther (I) vom Schmelzpunkt 80° und Sdp.₂₂ 198° sowie dem ebenfalls neuen 2,3'-Difluor-4'-oxy-diphenyläther (II) vom Sdp.₉ 156°. Diese stellen die ersten fluorhaltigen Hydrochinon-monophenyläther dar.



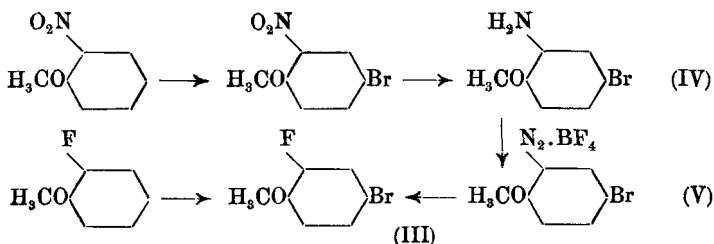
Es ist bemerkenswert, daß keine Verseifung an der Phenylätherbrücke, sondern nur an der Methoxygruppe stattgefunden hat, und zwar sowohl bei Nachbarstellung des Fluors zur Methoxygruppe (II) als auch beim völligen Fehlen von Fluor in demjenigen Kern, der die Methoxygruppe trägt (I).

Die verschiedenen einfachen und substituierten Fluorphenole und ihre Äther sind aus mancherlei Gründen in ihrer Reaktionsfähigkeit untersucht worden.

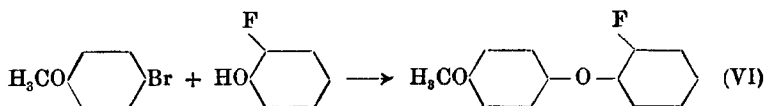
Außer den älteren Arbeiten von F. Swarts¹⁷), der die 3-Fluorphenole eingehend beschrieb und besonders die Nitrierung von p-Fluorphenol und seinen Äthern durchführte, sind besonders aus neuerer Zeit die Untersuchungen von H. H. Hodgson und J. Nixon zu nennen. Diese stellten eine Anzahl höher nitrirte⁴) sowie nieder¹⁸) und höher¹⁹)

halogenierte Fluorphenole, -anisele und -phenetole dar und verglichen ihre Eigenschaften und Umsetzungen. Hervorgehoben mag eine Untersuchung²⁰⁾ von 4-Fluor-2,6-dibrom-anisol werden, weil in ihm eine Sonderstellung des Fluors zum Ausdruck kommt. Besonders führten die englischen Forscher auch Reimer-Tiemann-Synthesen mit Fluorphenolen und Fluoranisolen durch²¹⁾ und gewannen so eine Anzahl halogenerter und nitrierter Fluor-oxo- und -methoxy-benzaldehyde sowie -benzoesäuren. In diesem Zusammenhange sei auch die Arbeit über Fluor-nitro-anisele und entsprechende Verbindungen von G. Schiemann und T. B. Miao²²⁾ erwähnt, durch die Untersuchungen von E. L. Holmes und C. K. Ingold²³⁾ verbessert und von H. H. Hodgson und J. Nixon^{4), 18)} ergänzt wurden. Auch B. C. Becker und R. Adams⁶⁾ bromierten und nitrierten ihren Fluor-xylenol-methyläther, und vor kurzem erwähnten L. E. Smith und H. L. Haller²⁴⁾ ein 3,4-Dimethoxy-fluorbenzol, das als Nebenprodukt auftrat, als sie Dimethoxy-phenyl-diazonium-borfluorid mit Essigsäureanhydrid umsetzten. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Fluor-tyrosine wurden zwei Fluorkresolmethyläther untersucht²⁵⁾ und 2-Fluor-4-brom-phenetol²⁶⁾ erwähnt.

Nun wurde das entsprechende 2-Fluor-4-brom-anisol (III) auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Es hat den Sdp.₁₄ 96° und schmilzt bei 16°. Am einfachsten erfolgt seine Darstellung durch Bromieren von o-Fluor-anisol, was in fast 90-prozent. Ausbeute verlief. Die gleiche Verbindung (III) konnte auch erhalten werden, indem das Bromanisidin IV dem Borfluoridverfahren unterworfen und das als Zwischenprodukt erhaltene 2-Methoxy-5-brom-phenyl-diazoniumborfluorid (V) vom Zersp. 155,5° trocken zersetzt wurde:

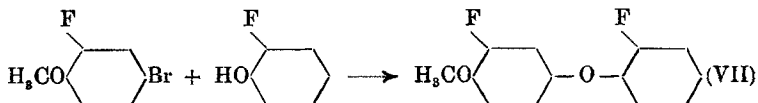


Um zu prüfen, ob dieses 2-Fluor-4-brom-anisol (III) für Kuppelungen zu fluorierten Diphenyläthern verwendbar sei, wurde zunächst fluorfreies p-Bromanisol mit o-Fluorphenol unter Zusatz von Kaliumcarbonat und Kupferpulver sowie von etwas Pyridin umgesetzt²⁷⁾. So entstand in guter Ausbeute 2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI) vom Sdp.₁₂ 161°.



Diese Verbindung versuchten wir früher durch Kondensation von *o*-Fluorbrombenzol mit Hydrochinon-monomethyläther darzustellen²⁶⁾, aber die Ausbeuten waren dabei sehr unbefriedigend, ebenso führte die Anwendung des Borfluoridverfahrens auf 3-Amino-4-methoxy-diphenyläther nicht zu einem angestrebten Isomeren von VI. Die nun erzielte Ausbeute von 70% an VI ist bei weitem besser, als sie bisher durch Kondensation von *m*-Fluorbrombenzol mit Hydrochinon-monomethyläther zum 3-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther erreicht wurde²⁸⁾.

Einen weiteren Vertreter dieser Reihe ergab die Verknüpfung von Fluorbromanisol III mit *o*-Fluorphenol. Hierbei wurde ein erster mehrfach fluorierter Diphenyläther, der 2,3'-Difluor-4'-methoxy-diphenyläther (VII) vom Sdp.₁₀ 161° und dem Schmp. 28,5° erhalten.



Auf ein dabei mit entstandenes, höher siedendes, aber nicht zur Krystallisation zu bringendes Nebenprodukt sei nicht näher eingegangen und nur darauf hingewiesen, daß es gelang, durch passende Wahl der Reaktionsbedingungen seine Bildung zugunsten des erwünschten Hauptproduktes VII weitgehend zurückzudrängen.

Das bisher gefundene „normale“ Verhalten der Fluorphenole legt den Gedanken nahe, auch höher fluorierte Phenole zu untersuchen, worüber demnächst berichtet werden soll.

An dieser Stelle sei besonders der I. G. Farbenindustrie-A. G. verbindlichst gedankt, die die vorliegende Arbeit großzügig unterstützte. Auch Herrn Prof. Skita gebührt Dank für die Überlassung von Institutsmitteln. Wir schließen mit den besten Wünschen für unsern verehrten Prof. Heinrich Biltz.

Experimenteller Teil

4-Fluor-1-naphthol

(Mitbearbeitet von M. Seyhan)

Durch Einbringen der Diazoniumsulfatlösung aus 8,8 schwefelsaurem 4-Fluor-1-naphthylamin⁸⁾, 2 ccm konz. Schwefelsäure, etwa 40 ccm Eiswasser und 2,8 g Natriumnitrit mit 10 ccm Wasser in eine siedende Mischung von 40 g Natrium-

sulfat, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser wurde unter Stickstoffentwicklung außer einer teerigen Abscheidung 4-Fluor-1-naphthol erhalten²⁹⁾. Es ging mit Wasserdampf über, schied sich zum Teil im Destillat in feinen Krystallnadeln ab und wurde auch aus deren Mutterlauge nach Salzzugabe durch Ausäthern gewonnen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurden etwa 2 g vom Schmp. 115° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 31%. Es stellt weiße Krystalle dar, die in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther leicht, auch in Wasser löslich und mit Wasserdampf überzutreiben sind.

2,216 mg Subst.: 0,012 mg CO₂, 0,498 mg H₂O.
C₁₀H₇OF (162) Ber. C 74,0 H 2,3 Gef. C 73,8 H 2,5

Verseifung

von Fluorphenoläthern mit Aluminiumchlorid^{15), 16), 27), 13)}

o-Fluorphenol aus o-Fluoranisol (B.)³⁰⁾

In eine Lösung von 27 g o-Fluoranisol in 70 ccm wasserfreiem Benzol wurden 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, wobei Erwärmung eintrat, ein Teil Aluminiumchlorid sich löste und das Gemisch sich dunkelrot färbte. Es wurde 3 Stunden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschuß auf dem Wasserbade gekocht, nach dem Abkühlen mit 200 ccm Benzol verdünnt und wegen der eintretenden Erwärmung vorsichtig mit etwa 100 g Eis versetzt. Die abgetrennte benzolische Lösung wurde zweimal mit je 100 ccm 15-prozent. Natronlauge geschüttelt, die alkalische Phenolatlösung vorsichtig unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert, das sich abscheidende o-Fluorphenol mit Äther aufgenommen und nach Trocknen über Chlorcalcium destilliert. Die erhaltenen 18 g vom Sdp.₁₄ 50° entsprechen einer Ausbeute von 75%.

p-Fluorphenol aus p-Fluoranisol. (L.)

In ähnlicher Weise wurde ein Gemisch von 63 g p-Fluoranisol und 150 ccm wasserfreiem Benzol vorsichtig durch einen Kugelhühler zu 150 g Aluminiumchlorid hinzugetropt und ebenfalls durch 3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift, wobei Rotfärbung auftrat. So wurden 38 g p-Fluorphenol vom Sdp.₁₄ 81—85°, entsprechend 68-prozent. Ausbeute erhalten.

Auch *m*-Fluorphenol aus *m*-Fluoranisol (L.) wurde in gleicher Weise in über 95-prozent. Ausbeute erhalten (12 g vom Sdp.₂₀ 81,5—84,5° aus 14 g).

p-Fluorphenol wurde auch aus *p*-Fluorphenetol in entsprechender Weise dargestellt (mitbearbeitet von Frl. cand. chem. G. Wiehage).

2-Fluor-4'-oxy-diphenyläther (I) (L.)

Das Gemisch von 3 g 2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI), 14 ccm Benzol und 14 g Aluminiumchlorid bildete nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine schwarze harzige Masse, die mit 40 ccm Benzol aufgenommen und vorsichtig mit 20 g Eis versetzt wurde. Nach 3-maligem Ausschütteln mit insgesamt 40 ccm 15-prozent. Natronlauge, saurem Ausäthern und Verdampfen des Äthers hinterblieben 3,5 g, die nach geringem Vorlauf ein rötliches, dickflüssiges Öl vom Sdp.₂₃ 198—200° darstellten, das krystallin erstarrte und bei 69—72° schmolz. Dieser 2-Fluor-4'-oxy-diphenyläther (I) war sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol, aus dem er mit Wasser nur ölig abzuscheiden war, und konnte aus Ligroin umkrystallisiert werden. Die rein weißen, seidigen, watteartig verfilzten Nadeln zeigten nach 3-maligem Umkrystallisieren den Schmp. 79—80°. Die rein erhaltenen 1,5 g entsprechen einer Ausbeute von 53%, die Rohausbeute betrug über 90%.

0,1302 g Subst.: 0,3385 g CO₂, 0,0584 g H₂O.

C₁₂H₉O₁F (204) Ber. C 70,6 H 4,4 Gef. C 70,9 H 4,4

2,3'-Difluor-4'-oxy-diphenyläther (II) (L.)

In gleicher Weise wurden 5 g 2,3'-Difluor-4'-methoxy-diphenyläther (VII) in benzolischer Lösung mit 15 g Aluminiumchlorid verseift. Dabei trat anfangs Grünfärbung auf. 4,3 g Rohprodukt vom Sdp.₉ 156—159° ergaben reinen 2,3'-Difluor-4'-oxy-diphenyläther (II) vom Sdp.₉ 156—157°, d. h. eine Ausbeute von 93%.

0,2006 g Subst.: 0,4764 g CO₂, 0,0688 g H₂O.

C₁₂H₈O₂F₂ (222) Ber. C 64,9 H 3,6 Gef. C 64,8 H 3,8

2-Fluor-4-bromanisol. (III)³¹⁾a) *Durch Bromierung von o-Fluoranisol (B.)*

In eine gut gekühlte Lösung von 27 g o-Fluoranisol in 30 ccm Chloroform wurde langsam und unter gutem Rühren eine Lösung von 35 g Brom in 50 ccm Chloroform eingetropft, so daß die anfängliche Temperatur von -12° allmählich auf -1° stieg. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kälte weitergeführt, die Chloroformlösung 2-mal mit Natronlauge, sodann mit Wasser (je 100 ccm) ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Rückstand ergab 39 g 2-Fluor-4-bromanisol (III) vom Sdp.₁₄ 96 bis $96,5^{\circ}$, entsprechend einer Ausbeute von über 88%. Es erstarrt in Eis und schmilzt bei 16° .

b) *Aus 4-Brom-2-amino-anisol (W.)*

4-Brom-2-nitroanisol. Die Bromierung von 46 g o-Nitroanisol nach M. Cohn und H. Karlin³²⁾ ergab 63 g 4-Brom-2-nitroanisol vom Schmp. 84° , die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $87-88^{\circ}$ schmolzen, entsprechend einer Ausbeute von 97%.

4-Brom-2-amino-anisol (IV). Die Reduktion dieser 63 g mit 50 g Eisenfeilspänen unter Zusatz von 300 ccm Essigsäure 1:5, nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von weiteren 20 g Eisenfeilspänen und 125 ccm Essigsäure 1:5, dauerte insgesamt 5 Stunden. Nach dem Alkalisichmachen wurde durch Wasserdampfdestillation reines Bromanisidin IV vom Schmp. 98° gewonnen, von dem sich 50 g unmittelbar abschieden und weitere 2 g durch Ausäthern des Destillates erhalten wurden, entsprechend einer Ausbeute von 88%.

2-Methoxy-5-brom-phenyl-diazoniumborfluorid (V). 30 g des feingepulverten Bromanisidins IV wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure $\frac{1}{4}$ Stunde auf etwa 80° erwärmt, darauf wurde die abgekühlte Mischung mit einer konz. Lösung von 11,5 g Natriumnitrit bei -10° diazotiert und durch Zusatz von 50 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure 41 g des hellgelblichen Diazoniumborfluorides V vom Zersp. 152° ausgeschieden, das aus warmem Wasser in schwach gelben Nadeln vom Zersp. $155,5^{\circ}$ krystallisierte und in einer Ausbeute von 91,5% gewonnen wurde.

0,1001 g Subst.: 8,1 ccm N (22° , 768 mm).

$C_7H_6ON_2Br.BF_4$ (301) Ber. N 9,3 Gef. N 9,5

2-Fluor-4-brom-anisol (III). Die trockne Zersetzung von 41 g des Diazoniumborfluorides V lieferte nach ruhigem

Verlauf und anschließender Wasserdampfdestillation 15 g 2-Fluor-4-brom-anisol (III) vom Sdp._{7,64} 207—208°, entsprechend 54-prozent. Ausbeute, das unter 30 mm bei 108—108,5° siedete und nach Einstellen in Eis den Schmp. 16° zeigte.

0,2478 g Subst.: 0,3742 g CO₂, 0,0659 g H₂O.
C₇H₆O₂Br (204,9) Ber. C 41,0 H 2,9 Gef. C 41,2 H 3,0

2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI) (B.)

Ein Gemisch von 30 g p-Bromanisol, 18 g o-Fluorphenol, 14 g frisch geglühtes und gepulvertes Kaliumcarbonat und 2 g Naturkupfer C mit 3 ccm Pyridin erwärmte sich beim Zusammengeben der Bestandteile auf etwa 40° und wurde im Ölbad 7 Stunden auf 150—155° gehalten. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde dann mit Wasserdampf destilliert, bis keine Öltröpfchen der unverbrauchten Ausgangsstoffe mehr übergangen, und der erkaltete Kolbenrückstand ausgeäthert. Nach Waschen der dunklen ätherischen Lösung mit 15-prozent. Natronlauge, Trocknen über Chlorcalcium und Abdampfen des Äthers wurden neben 2,4 g höhersiedenden Bestandteilen vom Sdp.₁₄ 180—240° und wenig dunklem Rückstande 21 g Rohprodukt vom Sdp.₁₄ 166—175° erhalten, die bei nochmaliger Destillation 18 g 2-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (VI) vom Sdp.₁₂ 160,5—161,5° ergaben. Vom angewandten Brom-anisol wurden 7 g vom Sdp.₁₄ 100—105° wiedergewonnen, so daß die Ausbeute sich zu 70⁰/₀, bezogen auf umgesetzte Menge, berechnet.

0,1750 g Subst.: 0,4604 g CO₂, 0,0829 g H₂O.
C₁₅H₁₁O₂F (218) Ber. C 71,5 H 5,1 Gef. C 71,8 H 5,3

2,3'-Difluor-4'-methoxy-diphenyläther (VII) (W., B.)

In gleicher Weise wie bei VI beschrieben, wurden aus 19 g 2-Fluor-4-brom-anisol (III), 11,5 g o-Fluorphenol, 14 g Kaliumcarbonat, 0,9 g Naturkupfer C und 2 ccm Pyridin nach 6-stündigem Erwärmen auf 150—155° neben 8,8 g III und 3,7 g o-Fluorphenol 9,4 g (entsprechend 85,5⁰/₀) VII vom Sdp.₁₄ 166 bis 171° als farblose Flüssigkeit erhalten. Als weitere Siedepunkte wurden festgestellt: Sdp.₉ 158,5—159°, Sdp.₁₁ 163,4 bis 163,6° und Sdp.₁₀ 161,0°. Das farblose Destillat erstarrte

in Eiskochsalzmischung krystallin und zeigte dann den Schmelzpunkt 28,5°.

0,2827 g Subst.: 0,6916 g CO₂, 0,1097 g H₂O.
C₁₅H₁₀O₂F₂ (236) Ber. C 66,1 H 4,2 Gef. C 66,7 H 4,3

Stets entstand neben VII bei der Kondensation noch ein hochsiedendes Nebenprodukt, das nicht krystallin wurde und dessen Menge um so größer war, je höher die Umsetzungstemperatur lag. So wurden aus 47 g III, 32 g o-Fluorphenol, 32 g Kaliumcarbonat, 2,3 g Naturkupfer C und 4,8 g Pyridin neben 22 g VII etwa 20 g zähflüssiger Rückstand erhalten, der nach geringem Vorlauf vom Sdp._{0,5} 129° (wohl noch VII) unter 0,4 mm bei 188° siedete. Das zähe, schwach gelbliche Destillat erstarrte bei -78° glasig. Aus seiner Analyse (gef. C 69,7, H 4,5) und dem in Benzol kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte (gef. M 290, 299,5) ließ sich dieses Nebenprodukt noch nicht näher identifizieren. Bei dem obigen Hauptansatze entstand es nur in einer Menge von 1,3 g.

Literatur

1. 19. Mitteilung: Dies. Journ. (2) 140, 97 (1934).
2. Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences 1913, 253/254; Chem. Zentralbl. 1913, II, 760.
3. Chem. Weekblad 1912, 782/783; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1441.
4. Journ. chem. Soc. London 1928, 1879; Chem. Zentralbl. 1928, II, 1324; ebenda 1930, 1086; ebenda 1930, II, 1980.
5. G. Schiemann, G. Balz, R. Pillarsky u. W. Roselius, vgl. Mitt. 19, a. a. O. (Zit. 1), S. 105.
6. Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2976, 2982; Chem. Zentralbl. 1932, II, 1444.
7. Mitt. 13: dies. Journ. (2) 135, 103, 106, bes. 119 (1931).
8. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. 6, Ann. Chem. 487, 283 (1931).
9. G. Schiemann u. W. Gueffroy, Mitt. 6, S. 270.
10. Ann. Chem. 243, 235 (1888).
11. G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. 7, Ber. 64, 1334, 1336/37 (1931); Mitt. 10, Ber. 65, 739, 743 (1932).
12. G. Balz u. G. Schiemann, Mitt. 1, Ber. 60, 1186 (1927); vgl. auch Mitt. 19, Zit. 1. Neuerdings hat man mit der unmittelbaren Fluorierung auch aromatischer Verbindungen mittels elementaren Fluors Erfolg gehabt. Vgl. Chem. Zentralbl. 1934, I, 843.
13. G. Schiemann u. S. Kühne, Mitt. 9, Ztschr. phys. Chem. A 156, 414, 416 (1931).
14. Mitt. 19, S. 112.
15. F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences 1913, 250, 255 ff.; Chem. Zentralbl. 1913, II, 760/761.
16. Chem. Weekblad 1914, 955; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1432.

17. Chem. Zentralbl. 1912, II, 1964 (Tabelle der Bildungswärmen); sowie Zit. 2 und 15.
18. Journ. chem. Soc. London 1931, 981; Chem. Zentralbl. 1931, II, 41; ebenda 1932, 273; Chem. Zentralbl. 1932, I, 2314.
19. Ebenda 1930, 1868, 1870; Chem. Zentralbl. 1930, II, 3396/97.
20. Ebenda 1930, 1085; Chem. Zentralbl. 1930, II, 1979/80.
21. Ebenda 1929, 1632; Chem. Zentralbl. 1929, II, 3129.
22. Mitt. 17, Ber. 66, 1179—1187 (1933).
23. Journ. chem. Soc. London 1926, 1330—1332.
24. Journ. Amer. chem. Soc. 56, 238 (1934); Chem. Zentralbl. 1934, I, 2745.
25. G. Schiemann u. W. Winkelmüller, Mitt. 13, dies. Journ. (2) 135, 102, 104, 105, 112, 115/116 (1932); vgl. auch Mitt. 9 u. 11.
26. Mitt. 13, S. 108/109; vgl. auch Mitt. 11, Ber. 65, 1437 (1932).
27. F. Ullmann u. P. Spanagel, Ann. Chem. 350, 86 (1906); vgl. hierzu wie auch zur Verseifung mit Aluminiumchlorid ferner: M. Oesterlin, Monatsh. Chem. 57, 34, 36 (1932).
28. Mitt. 13, S. 122/123.
29. Vgl. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, Bd. III, S. 60. Für 5-Jod-1-naphthol vgl. R. Scholl u. Mitarb., Monatsh. Chem. 45, 207 (1926). Nähere Einzelheiten zum Fluornaphthol sollen später angegeben werden.
30. Die eingeklammerten Buchstaben entsprechen den im Titel genannten Mitarbeitern.
31. G. Schiemann u. E. Baesler, Angew. 47, 708 (1934).
32. Monatsh. Chem. 48, 617 (1927).