

# Zur Kenntnis der aromatischen Fluorverbindungen und über die Bestimmung des Fluors in denselben

von

**Hans Meyer und Alfred Hub.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Bei Versuchen, den eventuellen Einfluß von Orthosubstituenten auf den Verlauf des Hofmann'schen Abbaues halogenerter Benzamide festzustellen, machten wir die überraschende Beobachtung, daß sich aus Orthofluorbenzamid nach dem üblichen Verfahren überhaupt kein Fluoranilin erhalten läßt, daß vielmehr das Ausgangsmaterial, soweit es nicht verharzt, unverändert, beziehungsweise in Form von Fluorbenzoesäure zurückerhalten wird.

Näheres über die angedeuteten und andere zu ähnlichen Zwecken ausgeführte Versuchsreihen soll später mitgeteilt werden. Im folgenden wird über Darstellung der zu unseren Versuchen benötigten, noch nicht beschriebenen Fluorverbindungen und über die bemerkenswerten physikalischen Konstanten derselben sowie über eine bequeme und genaue Bestimmungsmethode für das Fluor in aromatischen Verbindungen berichtet.

## **Die Fluorbenzoesäuren.**

Die drei möglichen Fluorbenzoesäuren sind schon seit längerer Zeit bekannt.

Wir konnten sie ohne Schwierigkeiten und mit sehr guten Ausbeuten durch Permanganatoxydation der Fluortoluole erhalten. Sie gleichen einander und der Stammsubstanz außerordentlich, sind aber im Gegensatz zur Benzoesäure auch in der Wärme vollständig geruchlos. Die von uns gefundenen Schmelzpunkte stimmen für die *m*-Säure (124°) und für die *p*-Säure (182°) mit den Angaben von Holleman überein; für die *o*-Säure wurde bei einem besonders sorgfältig gereinigten Präparate ein etwas höherer Wert (122°) gefunden.

### *o*-, *m*- und *p*-Fluorbenzoylchlorid.

Bei einstündigem Kochen mit der etwa fünffachen Menge Thionylchlorid werden alle drei Fluorbenzoesäuren vollständig in die zugehörigen Säurechloride verwandelt, was in bezug auf die Parasäure bemerkenswert ist, da ja, den Beobachtungen des einen von uns entsprechend, hier wie bei anderen Parasubstitutionen eine Behinderung der Einwirkungsfähigkeit des Thionylchlorids zu erwarten war.

Es verdient auch hervorgehoben zu werden, daß, obwohl zu den Versuchen stets absolut reine Fluorbenzoesäuren benutzt wurden, sich in den Kochkölbchen immer deutliche Spuren von Anätzung und Ausscheidungen von Kieselfluoralkali zeigten. Die Fluorbenzoylchloride selbst sind aber wieder ganz ohne Einwirkung auf das Glas, wie ja überhaupt das Fluor in diesen Verbindungen überaus fest gebunden erscheint.

Die Fluorbenzoylchloride sind stark lichtbrechende, farblose, in ihrem Geruch dem Benzoylchlorid vollkommen gleichende Substanzen. Sie lassen sich unzersetzt destillieren und werden beim Eintauchen in das Kohlendioxyd-Acetongemisch in krystallinische Massen verwandelt, die einen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (korr.)
<i>o</i> -Fluorbenzoylchlorid . . .	+ 4°	204°
<i>m</i> -Fluorbenzoylchlorid . . .	-30°	189°
<i>p</i> -Fluorbenzoylchlorid . . .	+ 9°	191 bis 192°

***o*-, *m*- und *p*-Fluorbenzoesäuremethylester.**

Die Ester wurden in üblicher Weise aus den Chloriden gewonnen und gereinigt. Sie gleichen in allen Stücken der Stammsubstanz. Beim Abkühlen erstarren sie vollständig zu einer harten Krystallmasse.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (korr.)
<i>o</i> -Fluorbenzoesäuremethylester...	-20°	207°
<i>m</i> -Fluorbenzoesäuremethylester ..	-10°	194 bis 195°
<i>p</i> -Fluorbenzoesäuremethylester ..	+ 4.5°	197°

Auffallenderweise liegen die Siedepunkte mancher Fluorverbindungen niedriger als jene der Muttersubstanz; so siedet der Benzoesäuremethylester bei 199°, der *m*-Fluorbenzoesäureester bei 194 bis 195°, der *p*-Fluorbenzoesäureester bei 197°. Das Benzoylchlorid selbst siedet bei 197°, während das Fluorderivat der Metareihe bei 189°, jenes der Parareihe bei 191 bis 192° kocht. Die Verbindungen der Orthoreihe haben stets einen höheren Siedepunkt als die Stammsubstanzen, während der Siedepunkt der Metaderivate am tiefsten liegt.

Dieser Befund, der weniger bestimmten älteren Angaben<sup>1</sup> entspricht, findet sein Gegenstück anscheinend nur im Verhalten gewisser negativ substituierter Cyanide, deren Siedepunkt ebenfalls durch den Eintritt negativer Substituenten herabgedrückt wird, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

Chloracetonitril, Sp. 123 bis 124°,<sup>2</sup>  
 Dichloracetonitril, Sp. 112 bis 113°,<sup>2</sup>  
 Trichloracetonitril, Sp. 83 bis 84°,<sup>2</sup>

Cyanessigester, Schmelzpunkt 207°,<sup>3</sup>  
 Chlorcyanessigester, Schmelzpunkt 190°,<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Wallach und Heusler, *Annalen*, 243, 243 (1888); Beekman, *Rec.* 23, 245 (1904).

<sup>2</sup> Bisschopinck, *B.* 36, 732 (1873).

<sup>3</sup> Hoff, *J.* 1874, 561.

<sup>4</sup> Henry, *Soc.* 52, 797.

Cyanacetessigester, Sp. 15–20 119°,<sup>1</sup>

Dichlorcyanacetessigester, Sp. 20–25 90 bis 105°,<sup>2</sup>

Nitroacetonitril, Sp. 14 96°,<sup>3</sup>

Dibromnitroacetonitril, Sp. 12 57 bis 58°,<sup>3</sup>

Dichlornitroacetonitril, Sp. 21 39°. <sup>4</sup>

Für diese Erscheinung läßt sich vorläufig wohl noch keine sichere Erklärung geben; möglicherweise hängt sie mit Assoziationsvorgängen beim Übergange der einen in die andere Phase zusammen.<sup>5</sup>

### Die drei Fluorbenzamide

können sowohl durch Eintragen der Fluorbenzoylchloride in eiskaltes konzentriertes Ammoniak als auch durch andauerndes Schütteln der Ester mit Ammoniaklösung gewonnen werden.

Orthofluorbenzamid: Lange, weiße Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 114°.

0·0972 g wurden mit 2*n*-Kalilauge langsam destilliert und das übergegangene Ammoniak mit  $\frac{1}{5}$  normaler Salzsäure titriert. Verbraucht wurden 25·02 *cm*<sup>3</sup> Säure.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N .....	10·14	10·50

Metafluorbenzamid: Weiße Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt 128 bis 129°.

0·2120 g gaben beim Verseifen eine 25·05 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normaler Salzsäure entsprechende Menge Ammoniak.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N .....	10·14	10·07

<sup>1</sup> Haller und Held, A. ch. (6), 17, 222 (1).

<sup>2</sup> Held, A. ch. (6) 18, 473.

<sup>3</sup> Steinkopf, J. pr. (2), 81, 114 (1910).

<sup>4</sup> A. a. O., 115.

<sup>5</sup> Siehe auch v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung ätherischen Öle durch Destillation. Staackmann, Leipzig 1910, 529 ff.

Parafluorbenzamid: Weiße Nadeln (aus Wasser).  
Schmelzpunkt 153°.

0·1549 g neutralisierten nach der Verseifung 24·0  $cm^3$   $\frac{1}{5}$  normale Salzsäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N .....	10·14	10·13

### Fluorbestimmung in aromatischen Verbindungen.

Während die Bestimmung des Fluors in den rein aliphatischen Verbindungen sowie in den in der Seitenkette fluorierten aromatischen Substanzen keine Schwierigkeiten bietet, fehlt es bis jetzt an einer verlässlichen Methode zur quantitativen Bestimmung dieses Elementes in aromatischer Bindung.

Die einschlägige Literatur findet sich in dem Lehrbuch des einen von uns zusammengestellt;<sup>1</sup> es geht daraus hervor, daß es nur Beekman<sup>2</sup> gelungen ist, in zwei Fällen halbwegs genügende Bestimmungen in einem kostspieligen und komplizierten Platinapparate nach der Kalkmethode auszuführen.

Der Grund, weshalb die Fluorbestimmungen solche Schwierigkeiten bereiten, liegt in der außerordentlich festen Bindung zwischen dem Halogen und dem Kohlenstoff. Will man also diese Bindung zerstören, so muß man die Substanz einer hohen, über 1000° liegenden Temperatur aussetzen und dafür sorgen, daß diese hohe Temperatur in allen Teilen des Apparates herrscht, damit sich keine Anteile der Fluorverbindung unzersetzt verflüchtigen können.

Diese Bedingungen erfüllt in vorzüglicher Weise ein nach dem Mannesmannverfahren gezogenes, nahtloses Nickelrohr von 40  $cm$  Länge und 4 bis 5  $mm$  lichter Weite, dessen eines Ende mittels Silberlotes verschlossen wird.

Das Rohr wird wie auch sonst zur Halogenbestimmung nach der Kalkmethode beschickt. Man muß sich nur vorher davon überzeugen, daß der verwendete Kalk vollkommen in verdünnter Essigsäure löslich ist.

<sup>1</sup> Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. II. Aufl., 270 ff. (1909).

<sup>2</sup> Rec., 23, 239 (1905).

Das Rohr wird mit schwach nach aufwärts gerichtetem Ende auf zwei Träger gelegt und mittels starker Spaltbrenner, langsam vom offenen Ende vorwärtsschreitend, im ganzen 2 Stunden lang auf Gelbglut erhitzt.

Nach dem Erkalten wird in bekannter Weise das entstandene Fluorkalium bestimmt.

Ein Rohr hält mindestens ein Dutzend Bestimmungen aus. Beleganalysen:

- I. 0·0773 *g* *o*-Fluorbenzoesäure lieferten 0·0214 *g* CaFl<sub>2</sub>.  
 II. 0·1167 *g* *m*-Fluorbenzoesäure lieferten 0·0322 *g* CaFl<sub>2</sub>.  
 III. 0·2432 *g* *p*-Fluorbenzoesäure lieferten 0·0672 *g* CaFl<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
Fl .....	13·6	13·4	12·8	13·6

- IV. 0·0490 *g* *o*-Fluorbenzamid lieferten 0·0131 *g* CaFl<sub>2</sub>.  
 V. 0·0926 *g* *m*-Fluorbenzamid lieferten 0·0248 *g* CaFl<sub>2</sub>.  
 VI. 0·1979 *g* *p*-Fluorbenzamid lieferten 0·0523 *g* CaFl<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	IV	V	VI	
Fl .....	13·0	13·1	12·9	13·7

---