

und der Concentration der Salzsäure — ab, die zu regeln man leicht in der Hand hat.

Ganz ähnlich wie mit der Chlorwasserstoffsäure verläuft die Umsetzung des Acet-p-toluidin-o-diazopiperidids mit Bromwasserstoffsäure. Die Abscheidung des bei der Reaction gebildeten *Bromtoluidins* wird dadurch noch vereinfacht, daß das bromwasserstoffsäure Salz desselben schwer löslich ist und sich schon beim Erkalten des mit Aether extrahirten, etwas eingeeengten Reactionsproductes in guten Krystallen abscheidet.

Die Analyse des so erhaltenen, nur einmal umkrystallisirten *bromwasserstoffsäuren Bromtoluidins* ergab :

0,8510 g gaben 0,24965 AgBr = 0,106489 Br = 30,27 pC.

0,82915 g " 0,28462 " = 0,099842 " = 30,33 "

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₇ H ₉ BrN · BrH		
1 Br	29,95	30,27	30,33.

Aus dem bromwasserstoffsäuren Salz wurde ferner durch Alkali die freie Base abgeschieden und diese mit Wasserdämpfen übergetrieben und in das Chlorhydrat verwandelt. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln und gab folgende Zahlen :

0,2825 g gaben 0,15078 AgCl = 0,03729 Cl.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₇ H ₉ BrN · ClH		
1 Cl	15,94	16,04.	

Ueber einen Weg zur leichten Gewinnung organischer Fluorverbindungen ;

von *Demselben.*

Wenn trotz der emsigen Arbeit, durch welche zahlreiche Chemiker in den letzten Jahrzehnten das System der organischen Chemie auszubauen bemüht waren, wir über die in

theoretischer Hinsicht besonders interessanten organischen Verbindungen eines der merkwürdigsten Elemente, des *Fluors*, fast noch gar nicht unterrichtet sind, so ist der Grund dafür augenscheinlich der, daß es bis jetzt Schwierigkeiten gemacht hat, zu jenen Fluorverbindungen zu gelangen. Thatsächlich läßt sich das, was über die Kohlenstoffverbindungen des Fluors bekannt geworden ist, mit wenigen Worten zusammenfassen.

Sieht man von den sorgfältig ausgeführten aber vereinzelt Beobachtungen, welche Lenz *) über die Fluorbenzolsulfosäure veröffentlicht hat, ab, so verdanken wir die einzige wirklich systematische Untersuchung und zuverlässige Angabe über die Eigenschaften organischer Fluorverbindungen einer Arbeit aus neuerer Zeit von Paternò und Oliveri **).

Diese Chemiker bereiteten Ortho-, Meta- und Parafluorbenzoësäure durch Zersetzung von Diazobenzoësäure mit Fluorwasserstoffsäure und in ähnlicher Weise gelangten sie zur Fluortoluylsäure und Fluoranissäure. Fluorirte *Kohlenwasserstoffe* auf entsprechendem Wege — also durch Zersetzung von Salzen der Diazoverbindungen mit FH — darzustellen gelang ihnen trotz mannigfaltiger Versuche nicht. Dagegen gelangten sie zur Darstellung von Fluorbenzol und von Fluortoluol auf einem Umweg, indem sie nämlich Diazobenzolsulfosäure und Diazotoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Fluorwasserstoff in geschlossenen Röhren zerlegten.

Durch ihre werthvolle Untersuchung führten Paternò und Oliveri zugleich den Nachweis, daß ältere Angaben, welche über einige der genannten Fluorverbindungen von Schmitt und Gehren ***) herrühren, völlig irrthümlich sind.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1137; **11**, 581.

) Gazz. chim. **12, 85; **13**, 533.

***) Journ. f. prakt. Chem. [2] **1**, 394.

Die von den italienischen Chemikern gewonnenen Fluorbenzoësäuren sind dann von Coppola *) für physiologische Versuche benutzt und aus ihnen durch den thierischen Organismus hindurch Fluorhippursäuren bereitet worden.

Neuerdings hat endlich Peter Griefs angegeben, dafs von den Salzen der Diazobenzoësäure die schwefelsauren Salze sich am besten zur Gewinnung von Fluorbenzoësäure eignen und dafs er sowohl diese Säure als auch m-Fluorhippursäure und o-Fluorzimmtsäure aus den entsprechenden schwefelsauren Diazoverbindungen bereitet habe. Mittheilungen über charakteristische physikalische oder chemische Eigenschaften der von ihm dargestellten Verbindungen hat Griefs bis jetzt nicht gemacht.

Da weitere Notizen über Fluorverbindungen nicht vorliegen, schien es mir angezeigt zu versuchen, ob die Diazoamidverbindungen mit Fettresten, welche um so vieles leichter und bequemer als die gewöhnlichen Salze der Diazoverbindungen wasserfrei zu erhalten sind, sich mit Fluorwasserstoffsäure in derselben glatten Weise umsetzen würden wie mit den andern Halogenwasserstoffsäuren (vergl. die vorige Abhandlung). Dieser Versuch hat denn auch das gewünschte Resultat ergeben: *Die Diazoamidverbindungen geben beim Zusammenbringen mit wässriger Fluorwasserstoffsäure so reichlich Fluorverbindungen, dafs es ein Leichtes ist, sich auf diesem Wege z. B. die fluorirten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe zu verschaffen.* Einem systematischen Studium des Verhaltens der organischen Fluoride, das so manchen interessanten Aufschluss über die Natur des Elements Fluor verspricht, steht demnach nichts mehr im Wege.

Im Folgenden möchte ich die ersten Resultate, welche

*) Gazz. chim. 13, 521.

ich bei den Versuchen in der angegebenen Richtung gewonnen habe, kurz mittheilen.

Fluorbenzol, C₆H₅Fl.

Man kann zur Darstellung dieser Verbindung das rohe Benzoldiazopiperidid benutzen, welches man so leicht und in quantitativer Ausbeute erhält, wenn man wässrige Lösungen von Diazobenzolchlorid mit wässrigen Piperidinlösungen vermischt. Uebergießt man die lufttrockene, zerriebene Verbindung mit käuflicher concentrirter Fluorwasserstoffsäure, so erfolgt sehr bald eine äußerst stürmische Reaction, bei der sich Fluorbenzol bildet nach der Gleichung :



Wenn man in offenen Gefäßen oder mit gewöhnlichen Kühlvorrichtungen arbeitet, gelingt es aber nicht des Fluorbenzols habhaft zu werden, höchstens ein eigenthümlicher Geruch, der sich im Raum verbreitet, zeigt seine Entstehung an. Das Fluorbenzol ist nämlich eine sehr flüchtige Verbindung und wird bei der durch die Reaction bedingten heftigen Gasentwicklung fast vollständig aus den Gefäßen fortgeführt.

Unter folgenden Bedingungen gelingt es aber leicht die gesuchte Verbindung zu isoliren.

Man umgiebt einen Schlangenkühler mit einer guten Kältemischung und setzt die Ausflußöffnung des Kühlers mit einem Recipienten in Verbindung, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist; in die eine Durchbohrung wird die Kühleröffnung eingefügt, in die andere ein nicht zu enges zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches auf dem Boden eines weiten Glascyllinders mündet. In den Cylinder gießt man so viel Quecksilber, daß das Glasrohr etwa 1 cm in dasselbe eintaucht und füllt ihn dann ganz mit Wasser.

Jetzt setzt man das obere Kühlerende mit Hülfe eines

geneigten Glasrohrs mit einem nicht zu dünnwandigen, etwa $\frac{1}{2}$ Liter fassenden runden Glaskolben in Verbindung, den man mit 10 g (nicht mehr!) Benzoldiazopiperidid beschickt hat, auf welches nun 20 bis 30 cbcm concentrirte Fluorwasserstoffsäure gegossen werden.

Die Reaction tritt meist nach kurzer Zeit von selbst ein, nöthigen Falls wird sie durch vorsichtiges Erwärmen hervorgerufen. In jedem Fall verläuft sie sehr rapid, so dafs das gebildete Fluorbenzol überdestillirt und grofsen Theils in dem Recipienten sich ansammelt. Der durch die Quecksilber- und Wassersäule in dem Apparat zu überwindende Druck begünstigt natürlich die Verdichtung der Dämpfe im Kühler.

Wenn der Inhalt des Reactionsgefäfses wieder ausreichend erkaltet ist, nimmt man es ab und ersetzt es sogleich durch ein ebenso grofses *), wieder mit 10 g Substanz gefülltes Gefäfs u. s. f. Die in dem abgenommenen Kolben befindliche Flüssigkeit verdünnt man zweckmäfsig sofort mit nicht zu wenig Wasser und sammelt den Inhalt in einem gröfseren Scheidetrichter.

Nach Vereinigung solcher aus mehreren Operationen stammenden Flüssigkeiten findet man gewöhnlich noch etwas während der Reaction nicht überdestillirtes Fluorbenzol abgeschieden.

Hat man auf die angegebene Weise etwa 100 g Substanz aufgearbeitet — was innerhalb 2 Stunden sehr wohl angeht — so wäscht man die in dem Recipienten angesammelte Flüssigkeit mit Natronlauge und trocknet sie mit Chlorcalcium.

Die in der Fluorwasserstoffsäure zurückgebliebenen Sub-

*) Es versteht sich von selbst, dafs ein und derselbe Kolben nicht zu oft wieder benutzt werden darf, da die Glasgefäfsse unter dem Einflufs der Flüssigkeit sehr leiden und dann während einer Operation leicht bersten.

stanzmengen gewinnt man nach geeigneter Neutralisation der Flüssigkeit mit Alkali durch Destillation mit Wasserdämpfen.

Die Ausbeute an Fluorbenzol läßt immer noch zu wünschen übrig; theils weil doch ein Theil desselben unverdichtet entweicht, theils weil nicht unerhebliche Mengen Phenol als Nebenproduct entstehen. Immerhin wird man aber bei einiger Uebung leicht dahin gelangen können aus 100 g Anilin etwa 40 g Fluorbenzol zu erhalten.

Das so gewonnene Fluorbenzol siedet bei 84 bis 85°, was mit Paternò's Angaben stimmt. Der Geruch erinnert an den des Benzols und des Chlorbenzols. Das specifische Gewicht ist etwas höher als das des Wassers, wodurch eine Verwechslung mit dem ähnlich siedenden Benzol ausgeschlossen wird. Ich fand es bei 20° zu 1,024. Die Analyse ergab :

	0,1750 g gaben 0,4797 CO ₂ = 0,1309 C = 74,76 pC. C.	
	0,0971 H ₂ O = 0,0108 H = 6,18 pC. H.	
	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₅ Fl	
C	74,91	74,76
H	5,21	6,18.

Nachdem ich die Eigenschaften des Fluorbenzols kennen gelernt hatte, habe ich den Versuch gemacht, ob man dasselbe nicht auch durch Erwärmen *wässeriger* Diazobenzolsalzlösungen mit Fluorwasserstoffsäure gewinnen könne.

Zu dem Zweck stellte ich mir durch Uebergießen von Anilin mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure Anilinfluorid — beiläufig eine schön krystallisirende Verbindung — dar und trug in die abgekühlte breiige Masse eine concentrirte Auflösung von Natriumnitrit ein. Die entstandene Auflösung von fluorwasserstoffsäurem Diazobenzol wurde dann mit dem gleichen Volum rauchender Flufssäure vermischt und in einem Kolben erwärmt, welcher mit derselben Kühlvorrichtung in

Verbindung gesetzt worden war, wie ich sie bei der Zerlegung des Diazopiperidids mit Fluorwasserstoffsäure benutzte.

In der That ging in den Recipienten *Fluorbenzol* über. Die Menge desselben betrug aber kaum mehr als den zehnten Theil des angewandten Anilins, so dafs diese Methode für die Darstellung von Fluorbenzol nichts weniger als empfehlenswerth ist. Man wird nun gewifs bessere Ausbeute bekommen können, wenn man *trockene* Diazosalze mit Fluorwasserstoff erhitzt. Die Schwierigkeit, gröfsere Mengen von trockenen Diazobenzolsalzen herzustellen, dürfte aber der Anwendbarkeit des Verfahrens zur Gewinnung einigermaßen erheblicher Quantitäten von Fluorbenzol auch entgegenstehen, ganz abgesehen davon, dafs die mit dem Diazobenzol verbundenen Säuren bei der Zersetzung mit FH frei werden müssen und dadurch unerwünschte Nebenreactionen eintreten können. — Ob bei Anwendung der *Sandmeyer'schen* Methode bessere Ausbeuten zu erzielen sind, können nur weitere Versuche lehren, die anzustellen ich mich im Hinblick auf die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen dieses Chemikers nicht für berechtigt hielt. An Bequemlichkeit, Sicherheit und Leichtigkeit der Ausführung möchte die von mir oben angegebene Methode jedenfalls nicht leicht übertroffen werden können, zumal man bei ihrer Anwendung nur geringer Mengen Fluorwasserstoffsäure benöthigt, mit der in gröfseren Quantitäten operiren zu müssen — wie es die anderen Methoden nothwendig verlangen — bekanntlich keine angenehme Aufgabe ist.

p-Fluortoluol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Fl.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt aus dem schön krystallisirenden und zugänglichen Toluol-*p*-diazopiperidid in entsprechender Weise wie die des Fluorbenzols aus dem Benzoldiazopiperidid. Da das Fluortoluol schon weniger

flüchtig ist, kann man den Apparat für seine Darstellung in der Weise abändern, daß man an den unteren Theil des mit einer Kältemischung umgebenen Schlangenkühlers den Kolben befestigt, welcher die zu zerlegende Substanz aufnimmt und den oberen Theil mit dem in Quecksilber mündenden gebogenen Rohr verbindet.

Das während der Reaction fortgehende Fluortoluol verdichtet sich dann zumeist im Kühler und fließt in das Reactionsgefäß zurück. Nach dem Eingießen von kaltem Wasser in letzteres hebt man die auf der Säure schwimmende Oelschicht im Scheidetrichter ab, versetzt sie, um das vorhandene Kresol herauszulösen, mit Natronlauge im Ueberschuß und treibt das Fluortoluol mit Wasserdampf ab.

Man kann in diesem Fall auch ohne Bedenken 20 bis 25 g des Piperidids auf einmal mit der Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

Das *specifische Gewicht* des Fluortoluols kommt dem des Wassers sehr nahe *); um eine Trennung der übergegangenen Oeltropfen vom Wasser zu bewerkstelligen, empfiehlt es sich daher etwas Natronlauge oder Chlorcalciumlösung zu der Flüssigkeit zu setzen und die abgehobene Oelschicht dann zu trocknen und zu rectificiren.

Den Siedepunkt des p-Fluortoluols fand ich (Thermometer ganz in Dampf) bei 116 bis 117° und zwar ging die Flüssigkeit (bei Anwendung von etwa 20 cbcm) fast vom ersten bis zum letzten Tropfen bei dieser Temperatur über. Paternò giebt 114° als den Siedepunkt des Fluortoluols an. Ausgezeichnet ist die Verbindung durch einen ganz charakteristischen, dem *Benzonitril* sehr ähnlichen Geruch.

Von wässerigen Chromsäurelösungen wird das p-Fluortoluol selbst bei 100° nur langsam angegriffen. Bei mehr-

*) Bei 25° ergab es sich zu 0,992.

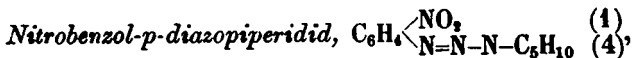
stündigem Erhitzen von 1 Mol. $C_6H_4CH_2F$ mit einer wässerigen Lösung von 2 Mol. CrO_3 und etwas verdünnter Schwefelsäure, auf etwa 160° im geschlossenen Rohr, hatte aber vollständige Oxydation der CH_2 -Gruppe stattgefunden, und nach beendetem Versuch fand sich im Rohr Fluorbenzoësäure in sehr reinem Zustand in Form großer atlasglänzender Lamellen ausgeschieden. Die Bildung dieser Säure vollzieht sich übrigens schon in der Kälte, wenn man eine Lösung von Fluortoluol in Eisessig mit der nöthigen Menge Chromsäure versetzt; man erhält so die Säure aber in weniger reiner Form.

Die durch Oxydation gewonnene *p*-Fluorbenzoësäure schmolz bei 181 bis 182° . Paternò fand für die aus Amidobenzoësäure bereitete 180 bis 181° .

Die ammoniakalische Lösung der Säure scheidet auf Zusatz von Silbernitrat ein in kaltem Wasser schwer lösliches Silbersalz ab, das aus heissem Wasser leicht in guten Krystallen erhalten werden kann.

Fluornitrobenzol.

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung dieser Verbindung diente zunächst *Paranitranilin*. Diese Base wurde diazotirt und in eine mit Eis versetzte Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. KOH eingegossen. Es beginnt sofort die Ausscheidung eines gelbbraunen flockigen Niederschlages, dessen Menge allmählich zunimmt. Nach einigen Stunden wurde die schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag getrocknet und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Man erhält so das



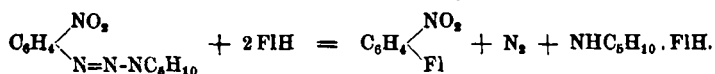
in Form nadelförmiger, in reinem Zustande goldgelb, sonst bräunlich-gelb gefärbter Krystalle, welche unter günstigen

Bedingungen leicht mehrere Zoll lang wachsen und bei 96 bis 97° schmelzen. In kaltem Alkohol sind sie sehr schwer löslich, leichter in heissem und sehr leicht in Aether. In kalter concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung ohne Stickstoffentwicklung auf und auf Zusatz von Natronlauge scheidet die regenerirte Substanz sich wieder aus. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Piperidid aber ganz in demselben Sinne, wie ich es in der vorigen Abhandlung für ähnliche Körper nachgewiesen habe.

Um diese Umsetzungsfähigkeit näher zu prüfen, wurden einige Gramm der Substanz mit concentrirter *Bromwasserstoffsäure* gekocht. Nachdem die lebhaft Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und das entstandene Product mit Wasserdampf übergetrieben. Es destillirte mit großer Leichtigkeit *p-Bromnitrobenzol* über, das schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Im Wasser gelöst blieb das bei der Reaction entstandene Piperidin.

Es wurde nun eine größere Menge des Nitrobenzol-*p*-diazopiperidids in ganz entsprechender Weise mit concentrirter *Fluorwasserstoffsäure* gekocht, das Reactionsproduct mit Alkali neutralisirt und im Dampfstrom destillirt.

Es ging *p-Fluornitrobenzol* als schweres Oel über. Die Reaction war mithin nach der Gleichung verlaufen :



Das *p*-Fluornitrobenzol ähnelt in seinen Eigenschaften dem Nitrobenzol in hohem Grade. Es ist eine in Wasser untersinkende, nach bitteren Mandeln riechende, bei 204 bis 206° siedende Flüssigkeit, die aber sehr viel leichter erstarrt als Mirbanöl. Schon beim Abkühlen mit Wasser von 0° wird die Verbindung fest. Den Schmelzpunkt der durch Abpressen

möglichst gereinigten Substanz fand ich bei 23 bis 24°. Zu der Schmelzpunktsbestimmung wurde einmal destillierte Substanz benutzt.

Zu demselben Fluornitrobenzol bin ich nun auch noch auf anderem Wege, nämlich durch *directes Nitriren von Fluorbenzol* gelangt.

Läfst man Fluorbenzol in durch Eiswasser kalt gehaltene rauchende Salpetersäure einträufeln, so erfolgt die Nitrierung sehr ruhig und glatt. Gießt man das Product in Eiswasser aus, so sammelt sich am Boden des Gefäßes ein schweres, bald erstarrendes Oel an. Die ausgeschiedenen farblosen harten Krystalle ähneln in ihren Eigenschaften ganz dem eben beschriebenen *Parafluornitrobenzol*, dessen Bildung man bei directer Nitrierung des Fluorbenzols ja auch erwarten kann. Den bei gewöhnlicher Temperatur gleich wieder schmelzenden Krystallen haftet aber noch eine *zweite* flüssige Verbindung an. Dieselbe dürfte Orthofluornitrobenzol sein, doch muß ein näheres Studium dieser Verhältnisse einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Durch Ausfrieren und Abpressen waren die Krystalle von dem anhaftenden Oel ziemlich leicht zu trennen; sie zeigten dann den Schmelzpunkt 21 bis 22°.

Die Beschaffung größerer Mengen Parafluornitrobenzol nach dieser Methode bietet gar keine Schwierigkeiten.

Die Analyse *) gab folgendes Resultat :

*) Bei den Verbrennungen der fluorhaltigen Substanzen macht sich die Abscheidung von Kieselsäure vor dem oder in dem Wasserabsorptionsapparat störend bemerklich. Durch Vorlage von metallischem Aluminium in den vorderen Theil des Verbrennungsrohrs wurde dem vorzubeugen gesucht, jedoch nur mit theilweisem Erfolg. Es sollen noch weitere Versuche angestellt werden, wie jene Unzuträglichkeit zu vermeiden ist.

0,2716 g gaben 0,5065 CO₂ = 0,1381 C = 50,86 pC. C.

0,0808 H₂O = 0,00898 H = 3,31 pC. H.

	Berechnet für C ₆ H ₄ . Fl. NO ₂	Gefunden
C	51,05	50,86
H	2,84	3,31.

Das *spezifische Gewicht* des geschmolzenen p-Fluornitrobenzols ist = 1,326.

Fluoranilin, C₆H₄FINH₂.

Um die allgemeine Gültigkeit der von mir benutzten Methode zur Gewinnung von Fluorsubstitutionsproducten zu erproben, habe ich versucht im m-Phenylendiamin eine NH₂-Gruppe durch Fluor zu ersetzen. Zu dem Zweck wurde das Acet-m-phenylendiamin *), C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array} \right.$, diazotirt und mit Piperidin gepaart, ganz in derselben Weise, wie es a. a. O. für das Acetolylendiamin beschrieben worden ist.

Das *Acetamidobenzol-m-diazopiperidid*,



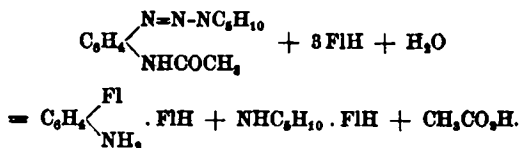
bildet sich leicht, schließt aber beim ersten Ausfällen harzige Verunreinigungen ein, welche durch Lösen der Verbindung in Alkohol und partielles Ausfällen mit Wasser abgeschieden werden können. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die reine Substanz in meist drusenförmig vereinigten, derben, zugespitzten Prismen, welche bei 100 bis 101° schmelzen.

Das allgemeine Verhalten dieses Piperidids stimmt mit dem des homologen aus Acetolylendiamin dargestellten, in der vorigen Abhandlung beschriebenen, vollständig überein.

Es wurde die Verbindung mit Fluorwasserstoffsäure übergossen und kurze Zeit erwärmt, nach beendeter Stickstoff-

*) Vergl. Wallach und Schulze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 3020.

entwicklung die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf die flüchtigen Antheile übergetrieben. Beim Eintragen von festem Kali in das Destillat schied sich eine Oelschicht ab, die aus einem Gemenge von Piperidin und Fluoranilin bestand, welches man durch fractionirte Destillation zerlegen kann. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen :



Das *Metafluoranilin* ist eine ölige, dem Anilin ähnlich riechende, in Wasser schwer lösliche und darin untersinkende Flüssigkeit. Zu einer genaueren Feststellung der physikalischen Eigenschaften reichte das mir bisher zu Gebote stehende Material nicht aus, doch habe ich aus demselben ein krystallisirtes salzsaures Salz und das *Platindoppelsalz* darstellen und die Analyse des letzteren ausführen können :

0,2255 g gaben 0,0695 Pt = 30,82 pC. Pt.

	Berechnet für (C ₆ H ₄ NFl.HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	80,83	80,82.

In erheblich größeren Mengen habe ich nun das *Parafluoranilin* unter Händen gehabt. Diese Verbindung erhält man sehr leicht durch Reduction des krystallisirenden Parafluornitrobenzols mit Stannochlorid und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Die aus dem Reactionsproduct in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Base erhielt ich als eine ölige, in Wasser etwas lösliche, wie Anilin riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,453 bei 25°. Bei der Destillation ging dieselbe bei 185 bis 189° über. In den festen Zustand habe ich die Substanz noch nicht überführen können, obgleich man der Analogie nach erwarten kann, dafs sich das p-Fluoranilin zum Erstarren bringen lassen wird. Es mag das darauf zurück-

zuführen sein, daß dem verwendeten durch Nitrierung aus Fluorbenzol dargestellten Fluornitrobenzol noch kleine Mengen der Orthoverbindung anhafteten, deren Gegenwart vielleicht den Schmelzpunkt der Paraverbindung stark herabdrückt. Der Versuch soll daher mit noch sorgfältiger gereinigtem Fluornitrobenzol wiederholt werden.

Die *Salze* des p-Fluoranilins krystallisiren sehr leicht. Das *Sulfat* ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird durch Krystallisation aus heissem Wasser in kleinen Krystallschüppchen gewonnen. Das *Nitrat* und das *Chlorhydrat* können in großen gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Das letztere Salz fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base sofort krystallinisch aus. Die Analyse ergab :

0,1620 g gaben 0,1550 g AgCl = 0,03838 Cl.

	Berechnet für $C_6H_4FINH_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	24,02	23,66.

Fügt man zu einer concentrirten Auflösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt ein gelbes *Platinsalz* in feinen Nadelchen aus. Das Salz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt daraus in Prismen.

0,4215 g gaben 0,1280 Pt.

	Berechnet für $(C_6H_4NFI \cdot ClH)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	30,88	30,87.

Erwärmt man p-Fluoranilin einige Augenblicke mit Essigsäureanhydrid und gießt dann die Flüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich sofort *Acetfluoranilid* krystallinisch aus. Die Verbindung ist kaum löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

In Besitz von Fluoranilin wird es nun ein Leichtes sein noch andere Fluorverbindungen z. B. Fluorphenol u. s. f. zu

erhalten. Ich habe mich davon überzeugt, daß sich die Salze des Fluoranilins mit Natriumnitrit zusammengebracht sehr leicht diazotiren lassen und daß das Diazofluorbenzol an Umsetzungsfähigkeit dem Diazobenzol nicht nachsteht; so kann man es z. B. wieder mit Piperidin paaren und das Piperidid mit Säuren zersetzen.

Auf diesem Wege wird man auch zu dem *Difluorbenzol* gelangen können, dessen Bereitung übrigens auch aus dem Piperidid des *p*-Phenylendiamins versucht werden soll.

Die Darstellung dieser Verbindungen ist im hiesigen Institut in Angriff genommen und das Studium ihrer Eigenschaften verspricht genügende Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage zu liefern, in wie weit die Einführung von Fluor das Verhalten der chemischen Verbindungen beeinflusst. Schon das oben Mitgetheilte erlaubt den Schluss, daß die Ersetzung von Wasserstoff durch Fluor den Siedepunkt der Verbindungen sehr wenig, das spezifische Gewicht *) aber sehr erheblich verändert. In dieser Beziehung hat ein Blick auf die folgende Tabelle vielleicht einiges Interesse :

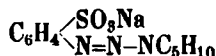
	sp. G.	Siedep.		sp. G.	Siedep.		sp. G.	Siedep.
<i>Benzol</i>	0,899	80,5°	<i>Fluorbenzol</i>	1,024	84-85°	<i>Chlorbenzol</i>	1,128	132°
<i>Toluol</i>	0,882	111°	<i>p-Fluortoluol</i>	0,992	116°	<i>p-Chlortoluol</i>	1,078	160,5°
<i>Nitrobenzol</i>	1,20	205°	<i>p-Fluornitrobenzol</i>	1,326	205-206°	<i>p-Chlornitrobenzol</i>	—	242°
<i>Anilin</i>	1,036	184°	<i>p-Fluoranilin</i>	1,153	185-189°	<i>p-Chloranilin</i>	—	230°

*) Die in der nachfolgenden Tabelle gegebenen spezifischen Gewichte sind zwar nicht direct vergleichbar, weil sie auf verschiedene Temperaturen bezogen sind, geben aber doch vorläufig ein genügendes Bild von der Richtung der eintretenden Veränderung.

Ich will zum Schlufs bemerken, dafs die in den vorstehenden Abhandlungen besprochenen Reactionen auch auf andere Verbindungstypen ausgedehnt worden sind.

Die auffallende Beständigkeit der gemischten Diazoamidoverbindungen in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten gegenüber ihrem schnellen und glatten Zerfall mit Säuren, tritt vielleicht am frappantesten in den Verbindungen hervor, welche man durch Paarung von *Amidosulfosäuren* mit secundären Fettaminen erhalten kann.

Giefst man z. B. eine wässerige Lösung von 1 Mol. diazotirter Sulfanilsäure in Wasser, welches je 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. Aetznatron enthält und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad oder auf freiem Feuer ein, so krystallisiert aus der erkalteten, concentrirten Lösung in quantitativer Ausbeute das Salz :



in prachtvollen atlasglänzenden Blättchen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden können. Aus dem Natronsalz kann man durch doppelte Umsetzung andere gut krystallisierte Salze erhalten. Beim Vermischen der wässrigen Lösung desselben z. B. mit Silbernitrat fällt sofort ein in kaltem Wasser wenig lösliches *Silbersalz* aus, das nach dem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in weifsen, hübschen Krystallnadelchen erhalten wird.

0,2075 g gaben beim Glühen 0,0595 Ag = 28,67 pC.

0,2470 g „ 0,0916 AgCl = 0,0691 Ag = 27,97 pC.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_3\text{Ag} \\ \text{N}=\text{N}-\text{NC}_5\text{H}_{10} \end{cases}$	<hr/>	
Ag	28,68	28,67	27,97.

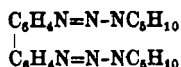
Eine wässerige Lösung des Natronsalzes verhält sich gegen alkalische Phenollösungen ganz indifferent. Fügt man zu der Lösung des Natronsalzes aber einen Ueberschufs von

Mineralsäure, so tritt beim Vermischen der Flüssigkeit mit alkalischer Phenollösung sofort dieselbe intensive Farbstoffbildung ein, welche Diazosulfanilsäure zeigt.

Kocht man das Salz mit Säuren, so wird unter lebhafter Stickstoffentwicklung Piperidinsalz gebildet und jedenfalls Substitutionsproducte der Benzolsulfosäure, so dafs man also zur glatten Gewinnung von Fluorbenzolsulfosäure jene Verbindung auch wird verwerthen können.

Es läfst sich erwarten, dafs man aus den Amidobenzoëssäuren ähnliche zu Umsetzungen geeignete Diazoamidverbindungen wird darstellen können.

Ich habe ferner durch Paarung von diazotirtem Benzidin mit Piperidin die Verbindung :



erhalten. Dieselbe entsteht sehr glatt, ist in Wasser ganz unlöslich und selbst in heifsem Alkohol sehr schwer löslich, Aether und Chloroform nehmen sie leicht auf und aus diesen Lösungsmitteln kann man das Product in gelblich gefärbten Krystallen erhalten.

Fluorwasserstoffsäure führt das Piperidid *sehr leicht* in *Fluordiphenyl* über.

Eine nähere Beschreibung der zuletzt angeführten Reactionen und Verbindungen soll aber einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

