

Über Fluorhydrate einiger Anilide und substituierten Aniline.

Von

R. F. WEINLAND und H. LEWKOWITZ.

Die Fähigkeit des Fluorwasserstoffs, sich an Salze anzulagern, hat R. WEINLAND in Gemeinschaft mit J. ALFA, G. KAPPELLER und W. STILLE in einer Reihe von Fällen beobachtet.

Es seien von diesen Verbindungen erwähnt:

1. Monokaliumphosphat + Fluorwasserstoff, $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K.HFl}$.¹
2. Trikaliumdisulfat + Fluorwasserstoff, $(\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{H.2HFl}$.¹
3. Kaliumäthylsulfat + Fluorwasserstoff, $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K.HFl}$.²
4. Alkalisalze aromat. Sulfonsäuren + Fluorwasserstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K.2HFl}$; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{K(1.4).HFl}$;² $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})\text{SO}_3\text{K.2HFl}$ ³ (thymolsulfonsaures Kalium).
5. Monokalium(ammonium-, rubidium-)oxalat und Monoammoniumtartrat + Fluorwasserstoff, $\text{C}_2\text{O}_4\text{KH.HFl}$; $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5(\text{NH}_4).\text{HFl}$.³

Diese Körper kristallisieren aus den Lösungen des betr. Salzes in 40 %iger bzw. 70 %iger wässriger Flusssäure aus. Der Fluorwasserstoff lagert sich, wie ersichtlich, sowohl an saure Salze (z. B. primäres Kaliumphosphat), als an neutrale (z. B. benzolsulfonsaures Kalium) an und zwar in Mengen von 1 oder 2 Molekülen. Er ist meist nur lose gebunden; die Verbindungen verlieren ihn beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure mehr oder weniger rasch, sie „verwittern“; Wasser zersetzt sie sofort.

¹ WEINLAND und ALFA, *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 43.

² WEINLAND und KAPPELLER, *Ann. Chem.* 315 (1901), 357.

³ WEINLAND und STILLE, *Ann. Chem.* 328 (1903), 149.

⁴ Die fluorierten Ammoniumsalze der Benzol-, Phenol- und Salizylsulfonsäure sind luftbeständig (*Ann. Chem.* 328, 145).

Bisher waren somit Verbindungen des Fluorwasserstoffs mit neutralen und sauren Salzen beobachtet werden. Wir haben nun untersucht, ob er sich mit so schwach basischen Körpern wie den Aniliden zu vereinigen vermag. Von diesen kennt man bis jetzt Salze mit den starken Säuren Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff und vom Acetanilid ein Pikrat. Der Fluorwasserstoff ist aber eine wesentlich schwächere Säure als die anderen Halogenwasserstoffsäuren, und es konnte daher fraglich sein, ob er mit den sehr schwach basischen Aniliden Salze zu bilden vermag.

Es zeigte sich aber, daß dies in ausgezeichneter Weise der Fall ist, wir erhielten die folgenden, teilweise sehr sauren Fluorhydrate:

1. Acetanilid + 1HFl.
2. p-Acettoluid + 1HFl.
3. Benzanilid + 1HFl.
4. p-Oxyacetanilid + 3HFl.2H₂O.
5. p-Methoxyacetanilid + 1HFl.
6. a) p-Äthoxyacetanilid + 3HFl.2H₂O.
b) p-Äthoxyacetanilid + 1HFl.1H₂O.
7. p-Bromacetanilid + 1HFl.1H₂O.

Mehrere von diesen Verbindungen kristallisieren sehr gut; Herr Privatdozent Dr. SOMMERFELDT hatte die Liebenswürdigkeit, einige davon zu messen, wofür wir ihm bestens danken.

In wässrigerer Flußsäure lösen sich nur wenige Anilide leicht (Acetanilid, p-Acettoluid und Benzanilid), die anderen sind darin schwerlöslich; aus einer solchen Lösung erhält man lediglich Verbindungen mit 1 Molekül Fluorwasserstoff, auch wenn die Flußsäure hochprozentig (ca. 70 %ig) ist. Dagegen kristallisieren aus alkoholischer Flußsäure¹ einige substituierte Anilide mit 3 Mol. Fluorwasserstoff. Einzelne Fluorhydrate enthalten außerdem Kristallwasser.

Ist der paraständige Substituent im Anilid eine Hydroxyl- oder eine Äthoxylgruppe, so erhält man bei Überschuß von Flußsäure Trifluorhydrate, ist er eine Methyl- oder eine Methoxylgruppe oder Brom, so bilden sich auch bei überschüssiger Flußsäure lediglich Monofluorhydrate. Ist der Substituent dagegen eine Karboxyl- oder Nitrogruppe, so entsteht kein Fluorid mehr.

¹ Von W. C. Heraeus in Hanau zu beziehen.

Es sei hier bemerkt, daß die Salze der Anilide mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff auf 1 Mol. Anilid $\frac{1}{2}$ bzw. 1 Mol. Halogenwasserstoff enthalten.¹

Die Anilidfluorhydrate verlieren in trockener und gewöhnlicher Atmosphäre den Fluorwasserstoff mehr oder weniger rasch. Beim Lösen in Alkohol oder Wasser werden sie völlig zersetzt und man erhält die reinen Anilide zurück.

Wir haben sodann die Fluorwasserstoffverbindungen einiger der den angeführten Aniliden zugrunde liegenden Aniline untersucht und hierbei gefunden, daß sie 1, 2 und 3 Mol. HFl enthalten:

1. a) Anilinmonofluorhydrat, $C_6H_5NH_2 \cdot HFl \cdot 1.5H_2O$.
 b) Anilindifluorhydrat, $C_6H_5NH_2 \cdot 2HFl$.
 c) Anilintrifluorhydrat, $C_6H_5NH_2 \cdot 3HFl \cdot \frac{1}{2}H_2O$.
2. p-Amidophenoltrifluorhydrat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 3HFl \cdot 1.5H_2O$.
3. p-Amidophenetoldifluorhydrat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 2HFl$.
4. p-Amidobenzoessäuredifluorhydrat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagup \\ COOH \end{smallmatrix} \cdot 2HFl$.
5. p-Bromanilintrifluorhydrat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} Br \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 3HFl \cdot H_2O$.
6. o-, m- und p-Nitroanilintrifluorhydrat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 3HFl \cdot H_2O$.

Einige dieser Fluorhydrate sind ausgezeichnet kristallisiert.

Die Neigung der schwachen Flußsäure mit den schwach basischen Aniliden und Anilinen saure Salze zu bilden, ist bemerkenswert. Die bis jetzt bekannten sauren Fluoride sind einmal diejenigen der Form $KFl \cdot HFl$ von den Alkalimetallen, dem Ammonium, dem Calcium und Diazonium,² und sodann die noch saureren: $KFl \cdot 2HFl$ resp. $3HFl$, von MOISSAN³ mittels wasserfreien Fluorwasserstoffs dargestellt, $AgFl \cdot 3HFl$ von GUNTZ⁴ erhalten, $HgFl \cdot 2HFl \cdot 2H_2O$; $CuFl_2 \cdot 5HFl \cdot 5H_2O$; $(Co.Ni)Fl_2 \cdot 5HFl \cdot 6H_2O$ von E. BÖHM⁵ ganz neuerdings beschrieben.

¹ H. L. WHEELER, *Am. Chem. Journ.* **18** (1896), 86; **19** (1897), 678; siehe auch A. WERNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 150.

² HANTZSCH und VOCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2059.

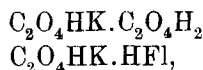
³ *Compt. rend.* **106** (1888), 547.

⁴ *Bull. Soc. Chim.* [3] **13** (1895), 114.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 326.

Die in der Einleitung erwähnten Verbindungen des HFl mit primärem Kaliumphosphat, primärem Kaliumoxalat usw. waren früher den Kristallwasserverbindungen an die Seite gestellt worden; bei einigen von ihnen, z. B. dem primären Kaliumoxalat, welches mit 1 Mol. Kristallwasser kristallisiert, war der Fluorwasserstoff an die Stelle von Kristallwasser getreten. Wir waren anfangs geneigt, auch die Anilidfluorhydrate als Kristallwasserverbindungen anzusehen; indessen erscheint es uns im Hinblick darauf, daß der Fluorwasserstoff eine Säure ist, und daß namentlich Anilide, deren basischer Charakter durch negative Substituenten, wie COOH, NO₂ abgeschwächt ist, keine Fluorwasserstoffverbindungen geben, doch richtiger, die Anilidfluorhydrate als Salze aufzufassen und diejenigen von ihnen, die 3 Moleküle Fluorwasserstoff enthalten, in Parallele zu stellen mit den sauren Formiaten,¹ Acetaten,² dem Kaliumtetraoxalat, den Di- und Trinitraten,³ dem sauren Sulfat von der Formel SO₄H₂.SO₄HK⁴ und den oben genannten sauren Fluoriden.

Und ebenso möchten wir nunmehr die Verbindungen des Fluorwasserstoffs mit neutralen und sauren Salzen (siehe oben in der Einleitung) als übersaure Salze ansehen, die zwei Säuren im Molekül enthalten, von denen die eine Flusssäure ist, sei es, daß übersaure Salze der betreffenden Säure existieren, von der dann ein Teil durch Fluorwasserstoff ersetzt wird, z. B. beim Kaliumtetraoxalat:



sei es, daß der Hinzutritt von Fluorwasserstoff zu neutralen oder in normaler Weise sauren Salzen zur Bildung übersaurer Salze den Anlaß gibt, z. B. bei den Fluorwasserstoffverbindungen vom benzolsulfonsauren Kalium und Monokaliumphosphat, C₆H₅SO₃K.2HFl; PO₄H₂K.HFl.

Diese Fluorwasserstoffverbindungen erscheinen so als die einfachsten Vertreter der komplexen Säuren vom Typus der Phosphor-(Arsen-)molybdänsäure; von diesen sei das niedrigste Glied, die von FRIEDHEIM⁵ dargestellte Kaliumverbindung: MoO₄HK.AsO₄H₃.¹/₂ H₂O

¹ GROSCHEFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1783 u. 4350.

² LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.* [6] **28** (1893), 241.

³ DITTE, *Ann. Chim. Phys.* [5] **18** (1879), 320; WELLS u. METZGER, *Am. Chem. Journ.* **26** (1901), 271; GROSCHEFF, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 1.

⁴ C. SCHULTZ, GMEIN-KRAUT, 6. Aufl., II, 1, S. 49.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 337 unten.

erwähnt. Diesem entspricht z. B. etwa das Sulfat-Fluorid $(\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{H} \cdot 2\text{HFl}$.

Diese Auffassung der Fluorwasserstoffverbindungen wird der sauren Natur des Fluorwasserstoffs gerecht, während der Vergleich mit den Kristallwasserverbindungen diese nicht berücksichtigt.

Dafür, daß bei der Anlagerung des Fluorwasserstoffs seine Säurenatur in Betracht kommt, sprechen auch unsere vergeblichen Versuche, an Chloral Fluorwasserstoff anzulagern.

Auch beobachteten wir bis jetzt nicht die Anlagerung von Fluorwasserstoff an eine Säure; immer waren es Salze, wenn auch saure.

Würde der Fluorwasserstoff aber lediglich wie Wasser fungieren, so wäre zu erwarten, daß er sich auch mit Säuren verbindet.

Experimenteller Teil.

I. Fluorhydrate von Aniliden.

1. Acetanilidmonofluorhydrat.

Zur Darstellung löst man Acetanilid in Flußsäure unter mäßigem Erwärmen. Beim Erkalten kristallisiert aus 40 %- oder 70 % iger wässriger und aus 33 % iger alkoholischer Fluorwasserstoffsäure das Monofluorhydrat in farblosen Tafeln von rhombischem Umriss aus, die sich beim Liegen an der Luft rasch trüben. Der Fluorwasserstoff läßt sich mit Kalilauge titrieren (Indikator: Phenolphthalein), wobei man schließlich mäßig erwärmt.

Analyse.

- I. Aus 40 % iger wässriger Fluorwasserstoffsäure:
 0.1460 g Substanz verbrauchten 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 13.05 % HFl.
 0.1615 g „ „ 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 13.17 % HFl.
- II. Aus 70 % iger wässriger Fluorwasserstoffsäure:
 0.2025 g Substanz verbrauchten 13.4 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 13.27 % HFl.
- III. Aus alkoholischer 33 % iger Fluorwasserstoffsäure:
 0.2271 g Substanz verbr. 14.8 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 13.07 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3 \cdot \text{HFl}$:	I	II	III
12.93 % HFl	13.05	13.27	13.07 %
	13.17		

2. p-Acettoluidmonofluorhydrat.

Man erhält aus einer Lösung von p-Acettoluid in wässriger oder alkoholischer Fluorwasserstoffsäure das Monofluorhydrat in farblosen, ziemlich beständigen Nadeln.

Analyse.

- I. Aus wässriger 40 %iger Fluorwasserstoffsäure:
0.2545 g Substanz verbr. 15.1 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 11.90 % HFl.
- II. Aus alkoholischer 33 %iger Fluorwasserstoffsäure:
0.2124 g Substanz verbr. 12.55 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 11.85 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3\cdot\text{HFl}$:	I	II
11.86 % HFl	11.90	11.85 %

3. Benzanilidmonofluorhydrat.

Das Benzanilidmonofluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung von Benzanilid in 40 %iger wässriger Fluorwasserstoffsäure in farblosen, ziemlich beständigen Nadeln aus.

Analyse.

- I. 0.1330 g Substanz verbr. 6 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 9.05 % HFl.
- II. 0.1280 g „ „ 6 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 9.40 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5\cdot\text{HFl}$:	I	II
9.24 % HFl	9.05	9.40 %

4. p-Oxyacetanilidtrifluorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NHCOCCH}_3\cdot 3\text{HFl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

p-Oxyacetanilidtrifluorhydrat erhält man aus Lösungen des Anilides in 33 %iger alkoholischer Flusssäure. Herr Privatdozent Dr. SOMMERFELDT war so gütig, die Kristalle zu messen und uns darüber folgendes zu berichten:

„Die rhombisch hemimorphen Kristalle besitzen zweierlei Habitus: Entweder sind dieselben gestreckt nach dem Prisma $\{110\}$, welches alsdann am oberen und unteren Ende von inkongruenten Hemipyramiden begrenzt ist, oder aber es herrscht eine dieser Hemipyramiden — als $\{111\}$ bezeichnet — nebst der korrelaten Form $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ vor; im letzteren Falle ist die Hemimorphie nur an den untergeordneten Flächen, die bei einer ausführlichen Beschreibung in der Zeitschrift für Kristallographie Erwähnung finden werden, nachweisbar; bei dem prismatischen Typus hingegen fällt die Abweichung von der Holoedrie sogleich auf.

Die Winkel, die die am größten ausgebildeten Formen miteinander bilden, sind die folgenden:

Gefunden:	Berechnet:
110:110 = 100° 41'	
001:111 = 57° 13'	
001:110 = 9° 2'	8° 49' "

Analyse.

Der Fluorwasserstoffgehalt dieses Fluorids kann nicht durch Titration ermittelt werden. Die Bestimmung des Fluorwasserstoffs als Calciumfluorid nach H. Rose¹ stößt in der üblichen Ausführung auf Schwierigkeiten wegen der Gegenwart der organischen Substanz; man muß daher folgendermaßen verfahren: Das Fluorhydrat wird in verdünnter Kalilauge aufgenommen und die Lösung annähernd mit Essigsäure neutralisiert: Sodann wird etwas Alkohol hinzugefügt, um das p-Oxyacetanilid in Lösung zu halten. Jetzt wird etwas mehr als die berechnete Menge Calciumchlorid und wenig Soda hinzugefügt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, geglüht, und das Calciumoxyd mit Essigsäure entfernt. Das Calciumfluorid wird nun mit heißem Wasser gründlich gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Zur Kontrolle wird es in Sulfat verwandelt.

- I. 0.3020 g Substanz gaben 0.1358 g CaF_2 = 0.2364 g CaSO_4 = 23.1 % HFl.
- II. 0.1784 g Substanz gaben 0.2572 g CO_2 = 39.32 % C.
0.1784 g Substanz gaben 0.1053 g H_2O = 6.60 % H.
- III. 0.2296 g Substanz gaben 0.3322 g CO_2 = 39.46 % C.
0.2296 g Substanz gaben 0.1332 g H_2O = 6.49 % H.
- IV. 0.2878 g Substanz gaben 13.8 ccm N (729 mm, 16.3°) = 5.43 % N.
- V. 0.3278 g Substanz gaben 16.0 ccm N (723 mm, 16.0°) = 5.48 % N.

Berechnet für	Gefunden:				
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NHCOCH}_3 \cdot 3\text{HFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	I	II	III	IV	V
24.33 % HFl	23.1				
38.82 % C		39.32	39.46		
6.52 % H		6.60	6.49		
5.68 % N				5.43	5.48 %

5. p-Methoxyacetanilidmonofluorhydrat.

Dieses Fluorhydrat scheidet sich aus einer Lösung des Anilids in 33 % iger alkoholischer Flußsäure in gut ausgebildeten vier- und sechsseitigen Tafeln aus, die an der Oberfläche bald verwittern.

Analyse.

- I. 0.2703 g Substanz verbrauchten 14.5 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 10.76 % HFl.
- II. 0.1348 g Substanz verbrauchten 7.7 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 11.5 % HFl.

¹ FRESENIUS, Quant. Analyse, 6. Aufl., I, S. 429.

Berechnet für
 $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 1 HFl$:
 10.83 % HFl

Gefunden:
 I II
 10.76 11.5 %

6. p-Äthoxyacetanilidfluorhydrate.

a) Trifluorhydrat, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 3 HFl \cdot 2 H_2O$.

Aus einer Lösung von wenig p-Äthoxyacetanilid (Phenacetin)¹ in 33 % iger alkoholischer Fluorwasserstoffsäure erhält man das Trifluorhydrat in sehr guter Ausbeute und schön kristallisiert. Über seine Kristallform berichtet uns Herr Privatdozent Dr. SOMMERFELDT:

„Die triklin holodrischen Kristalle sind tafelig nach der zur Basis gewählten Fläche ausgebildet und weisen — abgesehen von einigen sehr untergeordneten Flächen, welche bei einer ausführlicheren Beschreibung der Kristallform in der Zeitschrift für Kristallographie Erwähnung finden werden — vier Flächenpaare auf, deren Kombination ungefähr derjenigen eines rhombischen Prismas mit Basis und Makropinakoid ähnlich sieht.

Aus diesem Grunde mögen diese vier Flächenpaare die Symbole $\{100\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{001\}$ erhalten.

Die Winkel zwischen denselben haben folgende Werte:

Gefunden:
 $001:100 = 84^\circ 50'$
 $001:110 = 88^\circ 18'$
 $001:1\bar{1}0 = 82^\circ 2'$
 $100:110 = 24^\circ 8'$
 $100:1\bar{1}0 = 31^\circ 30' "$.

Das Salz verwittert oberflächlich ziemlich rasch; Wasser zersetzt es sofort. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Phenacetin.

Analyse.

- I. 0.3360 g Substanz verbr. 37.05 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 22.10 % HFl.²
- II. 0.1836 g Substanz verbr. 20.35 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 22.23 % HFl.
 0.2258 g Substanz gaben 10.9 ccm N (732 mm, 19°) = 5.4 % N.
- III. 0.2006 g Substanz verbr. 21.95 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 21.95 % HFl.
 0.2607 g Substanz lieferten 0.4130 g CO_2 = 43.21 % C.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 3 HFl \cdot 2 H_2O$:	I	II	III
21.86 % HFl	22.1	22.23	21.95 %
5.1 % N	—	5.4	
43.58 % C	—	—	43.21

¹ Die chemische Fabrik J. D. Riedel in Berlin stellte uns Phenacetin, p-Amidophenol, p-Amidophenetol und p-Methoxyacetanilid in liebenswürdigster Weise zur Verfügung, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken.

² Gegen das Ende der Titration muß man etwas erwärmen.

b) Monofluorhydrat, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 1HFl \cdot 1H_2O$.

Aus einer Lösung von Phenacetin in etwa 40 % iger wässriger erwärmter Flufssäure scheidet sich beim Erkalten das Monofluorhydrat in farblosen, asbestartig glänzenden Nadeln aus, die sehr rasch verwittern.

Analyse.

- I. 0.2014 g Substanz verbr. 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 9.6 % HFl.
 0.2350 g Substanz gaben 0.4812 g CO_2 = 55.85 % C.
 0.2350 g Substanz gaben 0.148 g H_2O = 7.04 % H.
 II. 0.2734 g Substanz verbr. 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 10.0 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot 1HFl \cdot 1H_2O$ $NHCOCH_3$:	I	II
9.23 % HFl	9.6	10.0 %
55.25 % C	55.85	
7.42 % H	7.04	

7. p-Bromacetanilidmonofluorhydrat.

p-Bromacetanilidmonofluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung des Anilids in 33 % iger alkoholischer Flufssäure in farblosen Tafeln, die an der Oberfläche sich rasch trüben.

Analyse.

- 0.175 g Substanz verbr. 6.8 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 7.81 % HFl.
 0.176 g Substanz verbr. 6.9 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 7.88 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(Br)NHCOCH_3 \cdot 1HFl \cdot 1H_2O$:	I	II
7.96 % HFl	7.81	7.88 %

II. Fluorhydrate von Anilinen.

1. Anilinfluorhydrate.

BEAMER und CLARKE¹ beschreiben ein Anilinfluorhydrat, aber ohne genauere Angabe der Darstellung und ohne Angabe der Analyse. WALLACH² erwähnt ein ausgezeichnet kristallisiertes Fluorhydrat, jedoch ohne Angabe der Zusammensetzung.

Wir fanden, daß man aus Lösungen von Anilin in überschüssiger, wässriger oder alkoholischer Flufssäure ein Tri-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 12 (1879), 1067.

² Ann. Chem. 235 (1886), 260.

fluorhydrat erhält. Außerdem existieren aber noch ein Difluorhydrat und ein Monofluorhydrat, welche sich aus Lösungen ausscheiden, die Anilin und Fluorwasserstoff in für diese Salze berechneten Mengen enthalten.

a) Trifluorhydrat, $C_6H_5NH_2 \cdot 3HFl \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Aus einer Lösung von Anilin in überschüssiger wässriger Flußsäure (1 Mol. Anilin und 4—6 Mol. HFl; z. B. 9.3 g Anilin und 30 g 40 % ige Säure) erhält man das Trifluorhydrat in sehr dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen. Aus überschüssiger alkoholischer Flußsäure scheidet sich das Salz je nach der Temperatur in Blättchen oder Nadeln aus. Hat man in viel überschüssiger Säure in der Wärme gelöst, so daß nicht schon während des Erhaltens Kristallisation eintritt (1.0 g Anilin in 20.0 g 40 % iger Säure), so kristallisieren über Schwefelsäure lange, glänzende Nadeln des Trifluorhydrats aus. Löst man dagegen in einem geringeren Überschuß von Säure (2.0 g Anilin auf 20.0 g Säure) in der Wärme, so scheidet sich das Trifluorhydrat während des Erhaltens in Blättchen aus. Bleiben diese bei 5—10° in der Mutterlauge, so verwandeln sie sich in Nadeln.

Das Salz ist in trockener und gewöhnlicher Luft beständig.

Analyse.

I. Blättchen aus wässriger Flußsäure. II. Blättchen aus alkoholischer Säure. III. Nadeln aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1634 g Substanz verbr. 29.85 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 36.6 % HFl.¹
 0.1589 g Substanz verbr. 28.9 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 36.5 % HFl.
 II. 0.2427 g Substanz verbr. 44.25 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 36.6 % HFl.
 III. 0.1300 g Substanz verbr. 23.85 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 36.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_6H_5NH_2 \cdot 3HFl \cdot \frac{1}{2}H_2O$:	I	II	III
37.08 % HFl	36.6	36.5	36.8 %

b) Difluorhydrat, $C_6H_5NH_2 \cdot 2HFl$.

Man löst Anilin (1 Mol.) in wässriger Flußsäure (2 Mol. HFl), z. B. 9.3 g Anilin in 10 g 40 % iger Säure; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei. Sobald sie erkaltet ist, beginnt die Kristallisation.

Das Salz bildet zentimeterlange, flache, gerade abgeschnittene Tafeln. Es ist luftbeständig. Man kann es aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren.

¹ Bei diesen Titrationen muß man etwas erwärmen.

Analyse.

- I. 0.6867 g Substanz lieferten 0.4016 g $\text{CaF}_2 = 30.0\%$ HFl.
 0.1565 g Substanz lieferten 14.5 ccm N (727 mm, 16°) = 10.5% N.
 II. 0.3354 g Substanz verbr. 50.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 30.0% HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2\text{HFl}$:	I	II
30.12 % HFl	30.0	30.0 %
10.54 % N	10.5	—

c) Monofluorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HFl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Monofluorhydrats geht man am besten von dem leicht zugänglichen Difluorhydrat aus. Man löst dieses in wenig Wasser und fügt die berechnete Menge Anilin hinzu. Es bildet farblose, lange, luftbeständige Nadeln.

Analyse.

- 0.1557 g Substanz verbr. 11.05 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 14.2% HFl.
 0.1137 g Substanz verbr. 7.95 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 14.0% HFl.
 0.1480 g Substanz verbr. 10.35 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 14.0% HFl.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HFl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:		
14.31 % HFl	14.2	14.0	14.0 %

2. p-Amidophenoltrifluorhydrat.

p-Amidophenol löst sich nur schwer in alkoholischer Flusssäure. Zur Darstellung des Fluorhydrats löst man es unter schwachem Erwärmen in einer reichlichen Menge dieser Säure. Beim Erkalten erhält man das fluorierte Salz in gut begrenzten Prismen, die durchaus beständig sind.

Analyse.

Die Bestimmung des Fluorwasserstoffs muß bei diesem Salz, wie bei dem entsprechenden Anilid (S. 45) beschrieben wurde, unter Zusatz von Alkohol gemacht werden.

- I. 0.3622 g Substanz gaben 0.218 g $\text{CaF}_2 = 30.87\%$ HFl.
 II. 0.1816 g Substanz gaben 0.2459 g $\text{CO}_2 = 36.92\%$ C.
 0.1816 g Substanz gaben 0.1044 g $\text{H}_2\text{O} = 6.43\%$ H.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2 \cdot 3\text{HFl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$:	I	II
30.66 % HFl	30.87	
36.68 % C		36.92 %
6.67 % H		6.43

3. p-Amidophenetoldifluorhydrat.

Man löst p-Amidophenetol in 30 % iger wässriger Flußsäure und kristallisiert das erhaltene Salz aus Wasser um. Das Difluorhydrat bildet nahezu farblose Blättchen, die beständig sind.

Analyse.

- I. 0.346 g Substanz gaben 0.149 g $\text{CaF}_2 = 22.1\%$ HFl.
 II. 0.4540 g Substanz gaben 0.1994 g $\text{CaF}_2 = 22.5\%$ HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH}_2 \cdot 2\text{HFl}$:	I	II
22.64 % HFl	22.1	22.5 %

4. p-Amidobenzoesäuredifluorhydrat.

Löst man p-Amidobenzoesäure in ca. 30 % iger wässriger Flußsäure, so erhält man das Difluorhydrat in farblosen, beständigen Nadeln.

Analyse.

0.1926 g Substanz gaben 0.082 g $\text{CaF}_2 = 21.8\%$ HFl.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HFl}$:	Gefunden:
22.64 % HFl	21.8 %

5. p-Bromanilintrifluorhydrat.

Das p-Bromanilintrifluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung von p-Bromanilin in wässriger ca. 30 % iger Flußsäure in farblosen, asbestartigen Nadeln, die sich rasch trüben.

Analyse.

0.130 g Substanz verbr. 15.65 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 24.1 % HFl.

0.0396 g Substanz verbr. 4.8 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 24.3 % HFl.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})\text{NH}_2 \cdot 3\text{HFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
24.05 % HFl	24.1	24.3 %

6. Nitroanilinfluorhydrate.

o-, m- und p-Nitroanilin liefern mit überschüssiger wässriger oder alkoholischer Flußsäure Trifluorhydrate.

a) o-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässriger Flußsäure gelbe, sechs- und achtseitige dicke Platten, aus alkoholischer hellgelbe dünne Nadeln.

Analyse.

I. Aus wässriger Flufssäure. II. Aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1260 g Substanz verbr. 17.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 27.4 % HFl.
 0.1856 g Substanz lieferten 21.0 ccm N (737 mm, 17°) = 12.8 % N.
 II. 0.1192 g Substanz verbr. 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(NO_2)NH_2 \cdot 3HFl \cdot H_2O$:	I	II
27.82 % HFl	27.4	27.8 %
12.98 % N	12.8	—

b) m-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässriger oder alkoholischer Flufssäure weifse Blättchen.
 In alkoholischer Flufssäure ist m-Nitroanilin ziemlich schwer löslich,
 leichter in wässriger.

Analyse.

I. Aus wässriger Säure. II. Aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1084 g Substanz verbr. 15.15 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 28.0 % HFl.
 II. 0.1030 g Substanz verbr. 14.3 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(NO_2)NH_2 \cdot 3HFl \cdot H_2O$:	I	II
27.82 % HFl	28.0	27.8 %

c) p-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässriger Flufssäure farblose, lange Platten, welche an
 der Luft rasch gelb werden. Aus alkoholischer Flufssäure, in
 welcher p-Nitroanilin schwer löslich ist, farblose Blättchen.

Analyse.

I. Aus wässriger Säure. II. Aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1027 g Substanz verbr. 14.4 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 28.1 % HFl.
 II. 0.1211 g Substanz verbr. 16.8 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(NO_2)NH_2 \cdot 3HFl \cdot H_2O$:	I	II
27.82 % HFl	28.1	27.8 %

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1905.