

213. Günther Schiemann und Einar Bolstad: Über aromatische Fluorverbindungen, II.: 4,4'-Difluor-3-amino- diphenyl und 3,4,4'-Trifluor-diphenyl.

(Eingegangen am 11. Mai 1928.)

Nach dem Verfahren der I. Mitteilung¹⁾ läßt sich 4,4'-Difluor-diphenyl²⁾ aus Benzidin glatt erhalten, und es gelang, sowohl die Darstellung in größerem Maßstabe wie die Reinigung des erhaltenen Produktes so durchzuarbeiten, daß man diesen gut krystallisierenden, 20% Fluor enthaltenden Stoff aus leicht zugänglichem Ausgangsmaterial in befriedigender Ausbeute rein beschaffen kann.

Für seine Nitrierung schien nach den bisherigen Arbeiten über 4,4'-Dichlor- und 4,4'-Dibrom-diphenyl³⁾ besonders rauchende Salpetersäure anwendbar. Diese erwies sich jedoch ebenso wie ein Salpetersäure-Eisessig-Gemisch⁴⁾ als wenig geeignet. Auch Kaliumnitrat, das sich bei der Benzidin-Nitrierung bewährt hat⁵⁾, und Äthylnitrat, das in jüngster Zeit zu Nitrierungen in der Diphenylreihe vorgeschlagen worden ist⁶⁾, ergaben keine einheitlichen Produkte. Dagegen konnte durch Kochen mit konz. Salpetersäure der Dichte 1.40 leicht Nitrierung erreicht werden. Man erhält in der Hauptsache ein Mononitro-Derivat des Difluor-diphenyls vom Schmp. 94.6° (korr.). Dieses 4,4-Difluor-3-nitro-diphenyl krystallisiert aus der salpetersauren Lösung beim Erkalten aus; die Ausbeute konnte bis 70% an reinem 4,4'-Difluor-3-nitro-diphenyl gesteigert werden.

Als Nebenprodukt entstand stets in geringer Menge ein harziger, gelbbrauner Körper, der sich bequem vom Hauptprodukt trennen ließ, da er mit Wasserdämpfen nicht überging. Da er nicht krystallin zu erhalten war und auch durch Umfällen aus Eisessig mit Alkohol kein reines Produkt gewonnen werden konnte, wurde auf seine Aufklärung zunächst verzichtet.

Es war von vornherein sehr wahrscheinlich, daß bei dem Hauptprodukte der Nitrierung die Nitrogruppe in Nachbarstellung zu Fluor eingetreten war, da die *p*-Stellung besetzt ist und der Eintritt einer Nitrogruppe in *m*-Stellung zum Halogen kaum je beobachtet wird; die Konstitution des des 4,4-Difluor-3-nitro-diphenyls vom Schmp. 94.6° konnte nun durch Verkochen mit methylalkoholischer Kalilauge sichergestellt werden. Hierbei entstand das erwartete 4'-Fluor-4-methoxy-3-nitro-diphenyl⁷⁾ in leuchtend gelben Nadelchen vom Schmp. 84°. Da die Umsetzung mit methylalkoholischem Kali jedoch noch zu anderem Ergebnis führte, soll sie in einer besonderen Arbeit behandelt werden.

¹⁾ G. Balz und G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927], u. zw. S. 1189.

²⁾ O. Wallach, A. **235**, 271 [1886]; O. Wallach und Fr. Heusler, A. **243**, 244 [1888]; Valentiner und Schwarz, Deutsch. Reichs-Pat. 96153 und 186005 (C. **1898**, I 1124 und **1907**, II 956); K. Mieleitner, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **55**, 64 [1915] (C. **1915**, II 405); H. Meyer und A. Hofmann, Monatsh. Chem. **38**, 150 [1918]; W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. **115**, 246 [1921].

³⁾ R. Fittig, A. **132**, 206 [1864]; E. Lellmann, B. **15**, 2837 [1882]; H. Schmidt und G. Schultz, A. **207**, 340 [1881]; H. G. Dennet und E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1926**, 476 (C. **1926**, III 3040).

⁴⁾ E. Lellmann, a. a. O.

⁵⁾ E. Täuber, B. **23**, 796 [1890].

⁶⁾ H. Raudnitz, B. **60**, 738 [1927].

⁷⁾ Dieser Name wurde gewählt, weil er besser als 4-[4'-Fluor-phenyl]-2-nitro-anisol den Zusammenhang mit dem Difluorstoff zeigt.

Erwähnt sei, daß zunächst die Versuche zur Oxydation des 4,4'-Difluor-3-nitro-diphenyls nicht zu einer der erwarteten Benzoesäuren führten. Vielleicht ist die gleichzeitige Anwesenheit zweier Fluoratome im Molekül der Grund hierfür, da es immerhin leicht gelingt, aus Fluor-toluolen Fluor-benzoesäuren durch Oxydation zu erhalten⁸⁾; ebenso entsteht aus 4'-Chlor-3-amino-diphenyl *p*-Chlor-benzoesäure⁹⁾.

Dagegen ließ sich die Reduktion des Nitrostoffes einfach durchführen. Mit Zinn und Salzsäure entstand in befriedigender Ausbeute 4,4'-Difluor-3-amino-diphenyl, ohne daß das Fluor im Molekül den Reduktionsverlauf störte; auch beim *p*- und *m*-Fluor-nitro-benzol wurde von A. F. Holleman¹⁰⁾ und neuerdings an *o*-Fluor-nitro-benzol von R. Pillarsky¹¹⁾ in Übereinstimmung mit F. Swarts¹²⁾ kein Einfluß des Fluoratoms auf die Reduzierbarkeit der Nitrogruppe beobachtet.

Dieses neue Amin, das bei Zimmer-Temperatur auffällig langsam¹³⁾ erstarrt, wurde zur Darstellung fluor-haltiger Farbstoffe benutzt, wobei sich zeigte, daß die Fluoratome die Bildung von Farbstoffen nicht hindern. Wieweit sie mitbestimmend beim Farbcharakter sind, wird sich erst an Hand von größerem Tatsachenmaterial sagen lassen. Zunächst wurde eine Difluor-diphenyldiazoniumsalz-Lösung, die durch Diazotieren desamins erhalten wurde, mit Farbstoff-Komponenten gekuppelt: Mit β -Naphthylamin entstand ein roter Farbstoff, der unmittelbar nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen ausfiel und dem wohl die Formel I zukommt. Er besitzt eine leuchtend ziegelrote Farbe, ebenso wie der mit β -Naphthol in gleicher Weise erhaltene. Mit Schäffer-Säure, R-Säure und G-Säure wurden die Farbstoffe II–IV hergestellt, von denen IV besonders schön karmoisinrote Ausfärbungen ergab. Gelbe Farbstoffe entstanden mit *p*-Toluidin und Benzidin. Außerdem wurde als Beispiel andersartiger Kupplung 4,4'-Difluor-3-amino-diphenyl in die aus Benzidin durch Diazotierung erhaltene Tetrazonium-Lösung eingebracht und so ein basischer Benzidin-Farbstoff von orangeroter Färbung erzeugt, der wohl die Formel V besitzt; danach enthielt er 4 Fluoratome in einem Molekül. Es wurden also sowohl saure als basische Farbstoffe erzeugt. Damit ist allgemein die Möglichkeit gegeben, fluorhaltige Azofarbstoffe mit mindestens einem Diphenylrest darzustellen.

Schließlich konnte 4,4'-Difluor-3-amino-diphenyl dem Borfluorid-Verfahren¹⁴⁾ unterworfen werden. Diazotieren in konzentriert-salzsaurer Lösung und Versetzen der Diazoniumchlorid-Lösung mit Borfluorwasser-

⁸⁾ z. B. M. J. H. Slothouwer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 325 (C. 1915, I 251); H. Rouche, Bull. Soc. chim. Belg. [5] **7**, 534 [1921] (C. 1922, I 22).

⁹⁾ W. Blackey und H. A. Scarborough, Journ. chem. Soc. London **1927**, 3000 (C. 1928, I 805).

¹⁰⁾ A. F. Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 330 [1906] (C. 1906, II 1830).

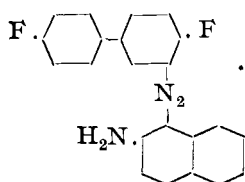
¹¹⁾ R. Pillarsky, Dipl.-Arbeit, Hannover 1928, S. 18 und 21. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen in einer der nächsten Mitteilungen dieser Reihe veröffentlicht werden; s. Ztschr. angew. Chem. **41**, 31 [1928].

¹²⁾ F. Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 299 [1914] (C. 1914, II 1394); Bull. Soc. chim. Belg. **1914**, 176 (C. 1914, II 320).

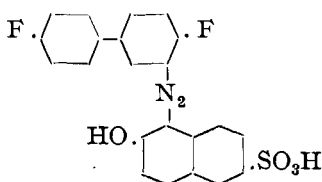
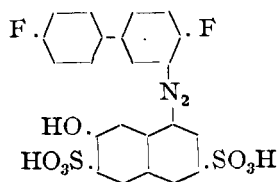
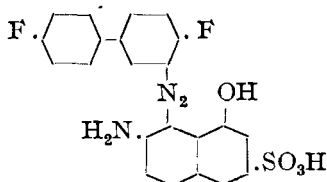
¹³⁾ Diese langsame Krystallisation scheint für kern-fluorierte Aniline charakteristisch. Sie scheint nicht in Verunreinigungen ihren Grund zu haben. Vergl. hierzu A. W. Hofmann über den Schmp. des Anilins: Lucius, B. **5**, 154 [1872].

¹⁴⁾ s. I. Mitteilung.

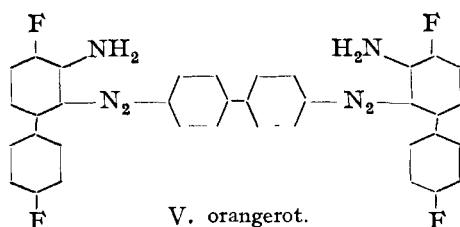
stoffsäure führten zu 4,4'-Difluor-diphenyl-3-diazonium-borfluorid. Dieses Diazoniumsalz zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus; ein 1½ Monate altes Präparat ergab bei der Analyse einen Stickstoffwert, der noch befriedigend mit dem berechneten übereinstimmt. Der Zersetzungspunkt des hellgelben Salzes liegt mit 87.5–88.5° bemerkenswert niedrig. Da also bei seiner Zersetzung der entstehende Stoff nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, bot die trockene Zersetzung keine Schwierigkeiten und führte, wie erwartet, in sehr ruhiger Reaktion und mit einer Ausbeute von 85% zu 3,4,4'-Trifluor-diphenyl. Dieses erste feste Fluor-Derivat, in dem mehr als zwei aromatisch gebundene Fluoratome



I. ziegelrot.

II. rotbraun ausfallend,
hellbraun ausgesalzen.III. orangert
ausgesalzen.

IV. karmoisinrot ausfallend.



V. orangert.

in einem Molekül vorhanden sind, ist hellbraun und schmilzt bei 88.8° (korr.). Wegen seiner leichten Zugänglichkeit dürfte es als Ausgangs-Produkt für weitere Umsetzungen in der Diphenylreihe gute Dienste leisten. Interessant ist übrigens, daß dieser Körper beständig ist, obwohl zwei Fluoratome in Nachbarstellung an einem Kern sitzen. Immerhin deuten die Tatsache, daß er nicht rein weiß zu erhalten war, und die von J. Rockstroh zu $d_4^{25} = 1.43$ gemessene auffällig hohe Dichte¹⁵⁾ an, daß Selbstzerersetzung nicht ausgeschlossen ist.

Daß sich das Borfluorid-Verfahren für die Darstellung dieses Stoffes als brauchbar erwiesen hat, ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil man nach den früheren Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen die Einführung von Fluor in *o*-Stellung nicht erreichen konnte¹⁶⁾.

¹⁵⁾ Hrn. Dipl.-Ing. Rockstroh sagen wir für diese Messung, die nach der Methode von W. Biltz und E. Birk, Ztschr. anorgan. Chem. **134**, 130 [1924], ausgeführt wurde, unseren verbindlichsten Dank.

¹⁶⁾ O. Wallach, A. **236**, 263 [1886]; A. F. Holleman und J. W. Beekmann, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 235 [1904] (C. **1905**, I 29); F. Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 300 [1914]; M. J. H. Slothouwer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 342 [1914] (C. **1915**, I 252).

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung von 4.4'-Difluor-diphenyl¹⁾
sei in Ergänzung zu der früher beschriebenen Methode Folgendes mitgeteilt:

Die Temperatur bei der Diazotierung des Benzidins, von dem je 70 g auf einmal verarbeitet wurden, stieg nicht über -5° . Es wurde in so konzentrierter Lösung (220 ccm konz. Salzsäure und 210 ccm wäßrige Natriumnitrit-Lösung) diazotiert, daß beim Zugeben der erforderlichen 225 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure ein steifer Brei entstand. So wurden 138 g Diphenylen-4.4'-bis-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. $137-138^{\circ}$ erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 95%.

In einer Zersetzungs-Apparatur, die aus einem 750-ccm-Destillierkolben mit weitem Ansatzrohr und 3 leeren Vorlagen, sowie 2 weiteren mit Natronlauge bestand, wurden je 50 g dieses Diazoniumsalzes erwärmt. Ein Festsetzen des teilweise von den entstehenden Gasen mitgerissenen Reaktionsproduktes in den Glasrohren wurde durch dauerndes vorsichtiges Beklopfen der Apparatur verhindert. Auch wurden weite Rohre verwendet. Zunächst wurde vorsichtig der obere Rand der Kolbenfüllung erwärmt, bis die Reaktion an einem Punkte eingeleitet war; dann schritt die Zersetzung meist ohne weitere Wärme-Zufuhr fort; sie war mitunter so heftig, daß sie durch vorübergehende Kühlung des Zersetzungs-Kolbens gehemmt werden mußte. Wenn die Borfluorid-Entwicklung nachließ, wurde schließlich wieder erwärmt, bis der gesamte Kolbeninhalt flüssig geworden war und keine Gasblasen mehr entwichen. Erhalten wurden meist 60 g 4.4'-Difluor-diphenyl aus 70 g Benzidin, entspr. über 80% Ausbeute.

Dem Umkrystallisieren ist zur Gewinnung des reinen Stoffes die Destillation im Vakuum vorzuziehen, die sich mit kleinen Mengen (etwa 20 g) leicht durchführen ließ. Sdp.₁₁ $115-116^{\circ}$, Sdp.₁₄ 119° . Wie Difluor-diphenyl mit Wasser- und Alkohol-Dämpfen flüchtig ist, so läßt es sich auch sublimieren. Die durch sehr langsame Sublimation erhaltenen, meist irisierenden Krystalle, die oft in Richtung der b-Achse gestreckt sind, lagen in sehr dünnen Blättchen vor. Zwillingsbildung war häßlich. Nach dem Schmelzpunkt ist das Sublimat identisch mit den durch Krystallisation erhaltenen Produkten.

Zur Nitrierung wurde auch das nur einmal aus Alkohol umkrystallisierte Produkt, das nach mehrtägigem Stehen im Vakuum-Exsiccator bei 83° schmolz, ohne weitere Reinigung verwendet.

4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl.

Einige Vorversuche zur Nitrierung von 4.4'-Difluor-diphenyl mit rauchender Salpetersäure ($d = 1.51$), mit Nitriersäure oder mit Äthylnitrat und konz. Schwefelsäure führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Meistens wurden zähe, harzige Produkte erhalten, die sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren ließen und die sicher nicht einheitlich waren. Einmal wurde bei diesen Versuchen in geringer Menge ein braungelber Stoff erhalten, der ungereinigt um 130° schmolz (Sinterungs-Beginn 110°). Er wurde nicht näher untersucht, war aber vielleicht der bei den unten beschriebenen Nitrierversuchen als Nebenprodukt erhaltene Körper. Versuche mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure waren ebenfalls erfolglos.

Eine Mischung von 15 g 4.4'-Difluor-diphenyl mit 300 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1.40$) wurde unter gutem Umrühren langsam auf 105° erwärmt. Nach kurzer Zeit wurde abgekühlt, wobei 4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl in großen, gelben Nadeln auskrystallisierte, die durch wenig vorher ungelöst gebliebenes Öl verunreinigt waren. Beim Absaugen blieb das erstarrte Öl bei den Krystallen; das klare, gelbe Filtrat wurde von neuem mit 10 g 4.4'-Difluor-diphenyl beschickt; es wurde wiederum unter Um-

rühren auf 105° erwärmt, abgekühlt und filtriert. Dieses wurde noch einige Male wiederholt und gelegentlich etwas frische Salpetersäure zugegeben. Auf diese Weise konnten 62,5 g 4,4'-Difluor-diphenyl mit 400 ccm konz. Salpetersäure nitriert werden. Das erhaltene Nitroprodukt wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Dabei ging die Hauptmenge über und wurde in gelben Krystallen erhalten, die sich leicht absaugen und im Exsiccator oder an der Luft trocknen ließen. Ausbeute: 54 g, d. h. 70%. Schmp. des rohen Produktes: 90–94°, nach der Wasserdampf-Destillation: 93–94°. Aus Eisessig, darauf 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 94,6° (korr.).

0.1177 g Sbst.: 0.2642 g CO₂, 0.0358 g H₂O¹⁷⁾. — 0.1419 g Sbst.: 7,5 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₂H₇O₂NF₂ (235). Ber. C 61,3, H 3,0, N 6,0. Gef. C 61,2, H 3,4, N 6,05.

4,4'-Difluor-3-nitro-diphenyl ist in Äther, Petroläther, heißem Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Eisessig leicht, in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Eisessig weniger löslich.

Das oben erwähnte dunkelbraune Öl, das neben dem 4,4'-Difluor-3-nitro-diphenyl erhalten wurde, blieb bei der Wasserdampf-Destillation im Kolben zurück und erstarrte beim Abkühlen, sodaß es abfiltriert werden konnte. Da es noch teilweise harzig war, ließ es sich schwer in Lösung bringen. Nur in Eisessig war es leicht, in Benzol, Alkohol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform schwer löslich. Eine kleine Menge wurde aus Methylalkohol umgelöst, ohne daß eine Krystallisation erreicht wurde. Dieses gelbe Produkt schmolz zwischen 120° und 130°, ähnlich ein mit Wasser aus Eisessig ausgefällt.

4,4'-Difluor-3-amino-diphenyl.

Eine warme Lösung von 33 g 4,4'-Difluor-3-nitro-diphenyl in 460 ccm Alkohol, die unter Erwärmen mit 250 ccm konz. Salzsäure versetzt worden war, wurde mit 70 g sorgfältig granuliertem Zinn versetzt, nach 12-stdg. Stehen alles Zinn in Lösung gebracht, wobei Entfärbung eintrat, mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht, das durch Wasserdampf-Destillation erhaltene Amin mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und destilliert. So wurden 25 g 4,4'-Difluor-3-amino-diphenyl vom Sdp.₇₆₆ 293–295° erhalten, entspr. 87%.

0.2129 g Sbst.: 0.5458 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.1755 g Sbst.: 10,4 ccm N (19°, 771 mm).

C₁₂H₉NF₂ (205). Ber. C 70,2, H 4,4, N 6,8. Gef. C 69,9, H 4,6, N 7,0.

4,4'-Difluor-3-amino-diphenyl stellt eine schwach gelbe, klare Flüssigkeit dar, riecht anilin-ähnlich, ist unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt destillierbar (Sdp.₇₆₆ 293°, Sdp.₁₃ 159–160°) und erstarrt bei mehrtägigem Stehen, nur wenig schneller beim Abkühlen, zu langen, weißen Nadeln vom Schmp. 27,5° (korr.). Als eine mehrfach destillierte Probe in Kältemischung auf –60° abgekühlt wurde, trat trotz guten Rührens keine beschleunigte Krystallisation ein; die Flüssigkeit wurde sehr zäh und erstarrte schließlich glasig, ohne beim Stehen oder beim Erwärmen auf etwa –10° Krystalle zu bilden. Dagegen trat auch bei dieser stark unterkühlten Probe nach mehrtägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur Krystallisation ein.

¹⁷⁾ Die Verbrennungen ließen sich, wie schon O. Wallach und F. Heusler, A. 243, 243, Ann. [1888], angeben, im Chromatrohr mit vorgelegter Silberspirale ausführen. Wir möchten an dieser Stelle Hrn. A. Felje unseren besten Dank für seine wertvolle Hilfe sagen.

Die Acetylverbindung wurde erhalten durch Erwärmen einer wäßrigen Suspension des Amins mit Essigsäure-anhydrid und nachfolgende Eiskühlung. In Alkohol sehr leicht löslich. Aus viel Wasser umkrystallisierbar. Rein weiß. Schmp. 96.2°.

0.1062 g Subst.: 5.3 ccm N (23°, 771 mm).

$C_{14}H_{11}ONF_2$ (247). Ber. N 5.7. Gef. N 5.8.

Die Benzoylverbindung wurde mit Benzoylchlorid in wenig Pyridin dargestellt. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol waren die weißen Nadelchen frei von Pyridin. Leicht löslich in Essigester und Alkohol. Schmp. 122—123°.

0.1227 g Subst.: 4.9 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{18}H_{13}ONF_2$ (309). Ber. N 4.5. Gef. N 4.7.

Azo-Farbstoffe aus 4.4'-Difluor-3-amino-diphenyl.

Das aus 5 g 4.4'-Difluor-3-amino-diphenyl und 5 ccm konz. Salzsäure erhaltene salzsaure Salz wurde mit 5 ccm kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und unter guter Außenkühlung bei -8° mit einer Lösung von 5.5 g Natriumnitrit in 16,5 ccm Wasser diazotiert. Die durch Filtrieren klar erhaltene Diazoniumlösung wurde zur Darstellung folgender Farbstoffe benutzt:

Mit salzsaurem β -Naphthylamin (1:1 Mol.) fiel ein schön roter Farbstoff (I) aus der sauren Lösung aus. Auch alkalisch war die Farbe rot, wenn auch nicht so leuchtend wie die des Stoffes aus saurer Lösung.

Bei Zusatz von Diazoniumsalzlösung zu einer schwach alkalischen β -Naphthol-Lösung erfolgte die Kupplung gleichfalls zu einem roten Farbstoff (in I HO. anstatt H_2N). Mit Schäfferscher Säure (2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-6), die unter Zusatz von etwas Soda gelöst worden war, bildete sich auf Zugabe der Diazoniumsalzlösung (1:1 Mol.) ein rotbrauner Farbstoff II, der abfiltriert wurde. Zum Filtrat wurde Kochsalz zugesetzt und dadurch der Farbstoff hellbraun gewonnen.

In ähnlicher Weise wurde III aus R-Säure (2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-3.6) dargestellt. Dieser orange-rote Farbstoff (III) wurde ausgesalzen, da er sonst in Lösung blieb. Ebenfalls ausgesalzen mußte der ockergelbe Farbstoff werden, der mit *p*-Toluidin erhalten wurde.

Auf Zusatz der Diazoniumsalzlösung zu einer Lösung von 7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure (G) entstand der schön karmoisinrote Farbstoff IV, der unmittelbar abfiltriert wurde. Auch der mit salzsaurem Benzidin durch Zugabe der Diazoniumlösung aus 4.4'-Difluor-3-amino-diphenyl erzeugte gelbe Farbstoff fiel aus der sauren Lösung aus; mit Alkali veränderte er seine Farbe kaum.

Zu einer aus Benzidin in schwefelsaurer Lösung bereiteten Diphenylen-4.4'-bis-diazonium-sulfat-Lösung wurde eine alkoholische Lösung von 4.4'-Difluor-3-amino-diphenyl (2:1 Mol.) hinzugefügt, wobei ein orange-roter Benzidin-Farbstoff (V) entstand.

Die Farbstoffe wurden nach dem Abfiltrieren auf dem Tonteller getrocknet und stellten dann farbige Pulver dar, mit denen in üblicher Weise (etwa 1-proz. Lösung, Glaubersalz-Zusatz, Eingeben bei 50° und längeres Erwärmen auf 90°, Auswaschen der gefärbten Faser) Probeausfärbungen gemacht werden konnten.

3.4.4'-Trifluor-diphenyl.

Auf Zusatz von 8 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure zu der Diazoniumchlorid-Lösung aus 5 g 4.4'-Difluor-3-amino-diphenyl (s. oben) schieden sich 7 g (entspr. 94.5%) 4.4'-Difluor-diphenyl-3-diazoniumborfluorid als feinkrystalline, hellgelbe Masse sofort ab. Nach Waschen mit wenig Borfluorwasserstoffsäure, Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum-Exsiccator zeigte es den Zers.-Pkt. 88° (Beginn der Zersetzung 87.6°, Ende 88.4°).

0.1996 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 750 mm)¹⁸⁾.

$C_{12}H_7N_2F_2BF_4$ (304). Ber. N 9.2. Gef. N 8.6.

6 g dieses Salzes wurden in der S. 1406 beschriebenen Weise in einer entsprechend kleineren Apparatur zersetzt. Die Reaktion verlief besonders ruhig, sodaß die entströmenden Gase keine feste Substanz in die Vorlage mitrissen. Durch Umkrystallisieren des Kolben-Inhaltes aus warmem Methylalkohol wurden 3.5 g 3.4.4'-Trifluor-diphenyl erhalten, entspr. 85%, ber. auf Diazoniumsalz.

Das reine 3.4.4'-Trifluor-diphenyl ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, hellbraun gefärbter Stoff, der aus dem Rohprodukte durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhalten wurde und den Schmp. 88.8° (korr.) zeigte. Beim Aufbewahren scheint er sich innerhalb 5 Monate nicht zu zersetzen.

0.1381 g Sbst.: 0.3499 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

$C_{12}H_7F_3$ (208). Ber. C 69.2, H 3.4. Gef. C 69.1, H 3.66.

Dichtemessung¹⁵⁾: 0.7568 g Sbst.: 0.4284 g verdrängtes Petroleum ($d_{\text{Petrol.}} = 0.8081$) $d_4^{25} = 1.43$.

Da die Menge des verdrängten Petroleums nach einigen Stunden fortgesetzt etwas zunahm und bei mehrmaligem Absaugen mit der Gaede-Pumpe Gasblasen aufstiegen, liegt die wirkliche Dichte möglicherweise noch über 1.43.

Hrn. Prof. Dr. A. Skita sagen wir unsern ergebensten Dank dafür, daß er uns die Mittel des Institutes freundlichst zur Verfügung stellte.

Hannover, Techn. Hochschule, Institut für organ. Chemie.

**214. Heinrich Biltz und Hans Rakett:
Kaffeidin und Kaffeidin-carbonsäure.**

(Eingegangen am 9. Mai 1928.)

Bei Einwirkung von Laugen spaltet Kaffein (I) unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zu Kaffeidin-carbonsäure¹⁾ auf; durch Austritt von Kohlendioxyd aus dieser bildet sich das schon früher entdeckte Kaffeidin²⁾. Die einbasische Natur des Kaffeidins und seine Umsetzungen erweisen für Kaffeidin die Formel III. Ob die Aufspaltung des Kaffeidins beim Entstehen von Kaffeidin-carbonsäure an der Stelle 1.2 oder 2.3 des

¹⁸⁾ E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, B. **60**, 116 [1927].

¹⁾ R. Maly, R. Andreasch, Monatsh. Chem. **4**, 369 [1884].

²⁾ A. Strecker, A. **123**, 360 [1862].