

Aber diese Mittel müssen mit Vorsicht angewandt werden. Der typische Fall der bei der Untersuchung des Diamagnetismus erhaltenen Resultate beweist es. Der entscheidende Beweis wird der Vergleich des Harnstoffs mit den tetrasubstituierten Harnstoffen sein, welche letzteren ohne Zweifel die Amin-Formel zukommt. Bei der Untersuchung des Diamagnetismus dieser Substanzen hat Pascal¹⁴⁾ einen sehr bedeutenden Unterschied zwischen den Werten festgestellt, die der CO-Gruppe im Harnstoff und im Tetraäthyl-harnstoff zukommen. Danach könnte man annehmen, daß die Isoimid-Form für den Harnstoff gerechtfertigt wäre; es handelt sich aber nur um eine Exaltation, die durch die Substitution der Amin-Wasserstoffe bedingt ist. Hier versagt also unser entscheidender Versuch.

Zum Schluß kann ich wohl behaupten, daß, solange nicht fundamentale Gründe gegen die polare Formel des Harnstoffs in wäßriger Lösung vorhanden sind, doch genügend Gründe da sind, sie als die wahrscheinlichste anzunehmen.

Mailand, Institut für industr. Chemie d. Kgl. Universität, März 1931.

209. Günther Schiemann und Wilhelm Roselius: Über aromatische Fluorverbindungen, VII.: 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl und einige Umsetzungen mit Fluorverbindungen des Diphenyls¹⁾.

(Eingegangen am 1. April 1931.)

Bei der Nitrierung von 4.4'-Difluor-diphenyl wird, wie G. Schiemann und E. Bolstad²⁾ zeigten, ein Mononitroprodukt vom Schmp. 94.6° erhalten, dem damals die Formel eines 4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyls zuerteilt wurde. Es lieferte nämlich bei der Umsetzung mit methylalkoholischer Kalilauge ein Fluor-methoxy-diphenyl, und wir schlossen aus der sich hierin zeigenden Umsetzungsfähigkeit des einen Fluoratoms, daß die Nitrogruppe in Nachbarstellung zum Fluor stände. Wie dann weiter vorläufig mitgeteilt wurde³⁾, gibt die Difluor-nitro-Verbindung leicht einen Benzerythrenstoff mit zwei Methoxy- und zwei Nitrogruppen. Aber es gelang nicht, eine entsprechende Äthoxyverbindung in analoger Weise zu erhalten.

Von Versuchen zur Klärung der Orientierungs-Wirkungen im Diphenyl ausgehend, wiesen nun vor kurzer Zeit R. J. Wood Le Fèvre und E. E. Turner⁴⁾ darauf hin, daß unsere aus Difluor-diphenyl erhaltene Verbindung keine Umsetzung mit Piperidin zeige und daher, wie auch in Analogie zum Nitrierungsprodukt des 4.4'-Dichlor- und 4.4'-Dibrom-diphenyls, die Nachbarstellung der Nitrogruppe und des Fluors unwahrscheinlich sei. Sie stellten dann nach dem Borfluorid-Verfahren der 1. Mitteilung⁵⁾, das sie für diesen

¹⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 215 [1926].

¹⁾ VI. Mittel.: G. Schiemann, W. Gueffroy u. W. Winkel Müller, erscheint z. Zt. in Liebigs Annalen.

²⁾ G. Schiemann u. E. Boldstad, B. **61**, 1403 [1928].

³⁾ G. Schiemann, Vortrag Naturforscher-Tagung 1928 Hamburg, vergl. Chem.-Ztg. **52**, 754 [1928].

⁴⁾ R. J. Wood Le Fèvre u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1158/62; C. **1930**, II 729.

⁵⁾ I. Mittel.: B. **60**, 1186 [1927].

besonderen Fall etwas abänderten, aus 2-Nitro-benzidin 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl vom Schmp. 94—95° her und zeigten durch Misch-Schmelzpunkt die Identität mit einem aus 4,4'-Difluor-diphenyl erhaltenen und mit unserer Nitroverbindung gleichen Präparate. Wir haben nun ebenfalls aus 2-Nitro-benzidin 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl dargestellt, und zwar durch Diazotieren in salzsaurer Lösung, Umsetzen mit Borfluorwasserstoffsäure und Zersetzen unter Sand-Zugabe⁶⁾; allerdings war die Ausbeute, über die die englischen Forscher keine Angaben machten, nicht hoch. Aber auch wir erhielten auf diesem Wege genug 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl, um seine Identität mit der aus 4,4'-Difluor-diphenyl erhaltenen Verbindung bestätigen zu können. Da nun die Stellung der Nitrogruppe im 2-Nitro-benzidin nach E. Täuber⁷⁾ zweifelsfrei ist, müssen die in der II. und IV. Mitteilung beschriebenen Verbindungen entsprechend dem Hinweise von Le Fèvre und Turner bezeichnet werden als: 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl, 4,4'-Difluor-2-amino-diphenyl und ebenso seine Abkömmlinge als 2,4,4'-Trifluor-diphenyl, 2,4,4'-Trifluor-5-nitro-diphenyl, 2,4,4'-Trifluor-5-amino-diphenyl und 2,4,4',5-Tetrafluor-diphenyl.

In Verfolg der Umsetzung von 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl fanden wir nun einige Reaktionen, bei denen das aromatisch gebundene Fluor abgespalten wird. Im allgemeinen ist es sehr fest am Kern gebunden und läßt sich nur schwer zur Umsetzung bringen.

Es ist dies von vornherein zu erwarten; denn in der Reihe der Halogene ist Jod am leichtesten abspaltbar, Brom kann recht gut zur Reaktion gebracht werden, während es spontan fast nie abgespalten wird, und Chlor haftet so fest am Kern, daß Chlor-benzol für manche Umsetzungen, die mit Brom-benzol sehr gut gelingen, unbrauchbar ist. Immerhin gelang es B. Tronow und E. Krüger⁸⁾, Fluor-benzol mit Piperidin und Natriummethylat umzusetzen. Auch in anderen Fällen konnte Fluor durch die Methoxylgruppe ersetzt werden, wenn es durch eine *o*- oder *p*-ständige Nitrogruppe reaktionsfähig gemacht ist. So setzte H. Rouche⁹⁾ *p*-Fluor-nitro-benzol mit Natriummethylat zu *p*-Nitro-anisol um. Er machte übrigens in einem anderen Falle, bei der von ihm gut untersuchten *p*-Fluor-*m*-nitro-benzoesäure, für die große Beweglichkeit des Fluors die Carboxylgruppe verantwortlich, während die Erklärung näher liegt, daß die *o*-ständige Nitrogruppe das Fluor lockert. Mit methylalkohol. Kalilauge konnten Fluor-nitro-tolulole leicht in Methyl-nitro-anisole übergeführt werden, was in der III. Mitteilung¹⁰⁾ zum Konstitutions-Beweis der Fluor-nitro-toluole benutzt werden konnte. Auch 1-Fluor-4-nitro-naphthalin setzt sich leicht mit methylalkohol. Kali um¹¹⁾.

Zum Unterschied hiervon braucht die Umsetzung mit methylalkoholischem Kali bei 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl längere Zeit. Danach ist bei Anwendung von 2 Mol. Kali ein Fluor durch die Methoxylgruppe ersetzt. Es ist anzunehmen, daß das Fluoratom desjenigen Phenylkerns reagiert hat, der die Nitrogruppe trägt, so daß der erhaltenen Verbindung vom Schmp. 84° die Formel eines 4'-Fluor-4-methoxy-2-nitro-diphenyls

⁶⁾ vergl. V. Mittell.: G. Schiemann u. R. Pillarsky, B. 62, 3040 [1929].

⁷⁾ E. Täuber, B. 23, 794 [1890].

⁸⁾ B. Tronow u. E. Krüger, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1270 [1926]; C. 1927, II 1145.

⁹⁾ H. Rouche, Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences [5] 7, 534; C. 1922, I 22.

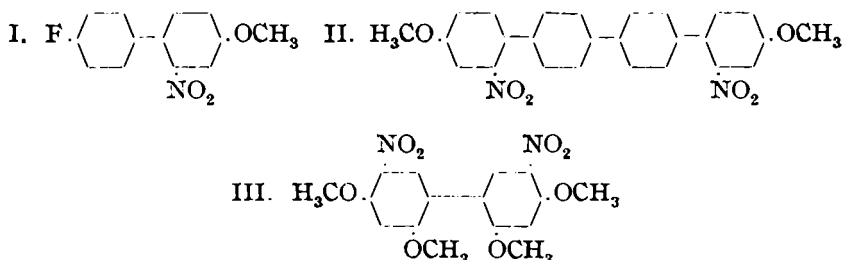
¹⁰⁾ G. Schiemann, B. 62, 1796, 1802 [1929].

¹¹⁾ vergl. hierzu auch Austausch-Reaktionen des Fluors an 1-Fluor-4-brom-2-nitro-benzol bei Th. van Hove, Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences [5] 12, 801; C. 1927, I 884.

(I) zukommen dürfte. Wurde nun die Umsetzung mit einem größeren Überschuß von Kali oder mit Natriummethylat vorgenommen, so entstand ein weißer, um 200° schmelzender Stoff, der fluor-frei war und dessen hoher Schmelzpunkt darauf hinwies, daß kein einfacher Diphenylkörper mehr vorlag. Tatsächlich gelang es dann, gute Darstellungs-Bedingungen für diesen Stoff zu finden, ihn durch Umkrystallisieren aus Benzol, Essigester oder Chloroform bis zum bleibenden Schmp. 212—213° (korrt.) zu reinigen und ihn durch Analyse, sowie Molekulargewichts-Bestimmung als 4'''.4'''-Dimethoxy-dinitro-benzerythren von der wahrscheinlichen Formel II zu erweisen.

Daß die Methoxygruppen an Stelle derjenigen Fluoratome getreten sind, die am Ring mit der Nitrogruppe standen, ist sehr wahrscheinlich, da es unter ähnlichen, nur milderen Bedingungen gelang, zum Fluor-methoxy-nitro-diphenyl zu gelangen. Als einen Fall der Enthalogenierung mit alkohol. Kali, der hier — wenn auch mit Vorsicht — zum Vergleich herangezogen werden könnte, fand sich in der Literatur die Bildung von Methyl-benzanthrachinon aus seiner Chlorverbindung¹²⁾, wobei allerdings eine Ringverknüpfung nicht stattfindet, die Reaktionswirkung des alkohol. Kalis also noch stärker ist. Eine gewisse Analogie bildet auch der Übergang des 4-Nitro-kresyläthers in Dimethoxy-dinitro-dibenzyl¹³⁾.

Warum gerade bei diesem Fluorstoff eine derartige Reaktion stattfindet und der Benzerythrenstoff hier in so guter Ausbeute entsteht, läßt sich bisher nicht sagen. Jedenfalls gelang die Darstellung eines entsprechenden Äthoxystoffes mit 4 Benzolringen nicht. Bemerkenswert ist auch, daß II nicht gewonnen werden konnte, wenn I mit methylalkoholischem Kali verköcht wurde.



Wir haben nun auch das von uns früher beschriebene 2.4.4'-Trifluor-5-nitro-diphenyl mit methylalkoholischem Kali umgesetzt und dabei einen weitgehenden Ersatz von Fluor durch Methoxyl erhalten. Durch 33-stdg. Verkochen mit 2 Mol. Kali in Methylalkohol wurde ein Tetramethoxydiphenyl gebildet, das 2 Nitrogruppen enthält, und dem wir die Formel eines 2.2'.4.4'-Tetramethoxy-5.5'-dinitro-diphenyls (III) zuerteilen möchten. Durch Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ist die Bruttoformel dieses bei 182—183° schmelzenden Stoffes festgelegt. Seine Entstehung kann man sich vielleicht so denken, daß zunächst die beiden Fluoratome des Kernes, der die Nitrogruppe trägt, durch Methoxygruppen ersetzt werden;

¹²⁾ R. Scholl, C. Leer, A. Zincke, Monatsh. Chem. 41, 583 [1921]; C. 1921, III 641.

¹³⁾ A. G. Green, A. H. Davies, R. S. Horsfall, Journ. chem. Soc. London 91, 2080; C. 1908, I 642; A. G. Green, J. Baddiley, ebenda 93, 1724; C. 1908, II 1927.

unter Abspaltung von zwei Fluorphenylresten könnten sich dann aus zwei Molekülresten des Ausgangsmaterials die beiden Hälften des Moleküls zusammenschließen.

Da sich ferner im 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl ein Fluoratom reaktionsfähig gezeigt hatte, versuchten wir, durch Umsetzung mit Piperidin ein Piperidid zu erhalten, das Le Fèvre und Turner nicht darstellen konnten. Während sie die Verbindung mit Piperidin nur kurz aufkochten, erhitzen wir das Gemisch auf 170° und konnten so tatsächlich das gesuchte Piperidid als gelbe, kristalline Verbindung vom Schmp. 74° erhalten.

Diese Versuche zum Ersatz von aromatisch gebundenem Fluor durch Methoxyl oder andere Reste haben zusammen mit den S. 1333 zitierten Untersuchungen Klarheit darüber geschaffen, wann die Umsetzung mit methylalkoholischer Kalilauge zur Konstitutions-Bestimmung herangezogen werden darf. Danach läßt sich Fluor, das in *o*- oder *p*-Stellung zur Nitrogruppe steht, leicht durch die Methoxylgruppe ersetzen. Schon beim Vermischen der Fluorverbindung oder ihrer Lösung mit methylalkoholischem Kali tritt Erwärmung ein, und durch kurzes Aufkochen oder längeres Kochen unter Rückfluß wird die Reaktion vervollständigt. Wenn ausnahmsweise wie im 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl auch Fluor, das in *m*-Stellung zu einer Nitrogruppe steht, mit methylalkoholischer Kalilauge — und auch Piperidin — reagiert, so sind für den Ersatz des Fluors schärfere Bedingungen erforderlich; auch tritt dann keine Wärme-Entwicklung als Zeichen sofortiger Einwirkung auf.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß auch wir die Höhernitrierung von Fluor-diphenylen vorgenommen haben. Aus 4.4'-Difluor-diphenyl erhielten wir dabei keine einheitlich schmelzenden Produkte; es dürften vielmehr Isomeren-Gemische vorliegen. Nach Nitrierung mit rauchender Salpetersäure der Dichte 1.50 auf dem Wasserbade, die wir schon vor Bekanntwerden der Versuche von Le Fèvre und Turner durchführten¹⁴⁾, wurde z. B. der Schmp. 135° (nach Sinterung von 105—108° und Schmelzen eines Teiles bei 121—123°) erhalten. Gleiche Gemische wurden aus 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl gewonnen. Das von den englischen Forschern beschriebene 4.4'-Difluor-2.3'-dinitro-diphenyl ist demnach nicht das einzige Produkt einer Höhernitrierung.

Immerhin gelang uns, durch Reduktion des nicht einheitlichen Difluordinitro-diphenyls eine Diamino-Verbindung von einheitlichem Schmp. 83—84° darzustellen, der die Formel eines 4.4'-Difluor-2.3'-diamino-diphenyls zukommen dürfte.

Schließlich wollen wir in diesem Zusammenhang über die Mononitrierung von 4.4'-Difluor-3.3'-ditolyl berichten. Wir versuchten sie, um die „orientierende Wirkung“ von Fluor, Methyl und Phenyl miteinander zu vergleichen.

In der III. Mitteil.¹⁰⁾ hatte sich nämlich, entgegen den früheren Schlußfolgerungen¹⁵⁾, zeigen lassen, daß Fluor am Benzolkern eine stärkere orientierende Wirkung ausübt als die Methylgruppe. Dagegen ist im Diphenyl die vom Phenyl ausgehende *o*-Orientierung derjenigen von Fluor überlegen, da 4.4'-Difluor-diphenyl zum 4.4'-Difluor-2-

¹⁴⁾ W. Roselius, Dipl.-Arbeit, Hannover 1929, S. 26.

¹⁵⁾ A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 217; s. a. Sluiter, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 332 [1906].

nitro-diphenyl nitriert wird. Die Nitrierung eines fluorierten Ditolyls konnte nun den Vergleich von Fluor, Methyl und Phenyl ermöglichen.

Die Darstellung von 4,4'-Difluor-3,3'-ditolyl aus *o*-Tolidin erfolgte analog der von 4,4'-Difluor-diphenyl¹⁶⁾ und lieferte in durchschnittlich 64-proz. Ausbeute ein Produkt vom Schmp. 59°. Seine Nitrierung mit rauchender Salpetersäure der Dichte 1,50 in Eisessig unterhalb 30° lieferte eine Mononitroverbindung, die sich als 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl erwies. Dieses wurde in gelben Krystallen vom Schmp. 89,5° (aus Alkohol) in einer Ausbeute von 55% erhalten. Es war identisch mit der Verbindung, die aus 6-Nitro-*o*-tolidin erhalten wurde. Dieses wurde nach R. Löwenherz¹⁷⁾ durch Nitrierung von *o*-Tolidin dargestellt; die Stellung seiner Nitrogruppe darf als erwiesen gelten. Das Borfluorid-Verfahren lieferte aus diesem 6-Nitro-*o*-tolidin vom Schmp. 150° in einer Ausbeute von 98% 6-Nitro-3,3'-ditolylen-4,4'-bisdiazoniumborfluorid in hellgelben Krystallen vom Zers.-Pkt. 98° und daraus durch Zersetzung unter Sand-Zusatz⁶⁾ in 10-proz. Ausbeute 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl vom Schmp. 89,5° (Misch-Schmp. 89,5°).

Es zeigte sich also beim 4,4'-Difluor-ditolyl, daß bei der Nitrierung ohne besonderen Einfluß des Fluors die Phenylgruppe und die nach *p*-dirigierende Methylgruppe sich einander in ihrer orientierenden Kraft verstärken und dem Fluor überlegen sind. Übrigens ist bemerkenswert, wie leicht 4,4'-Difluor-3,3'-ditolyl dinitriert wird¹⁸⁾, worüber demnächst berichtet werden soll.

In der beim 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl geschilderten Weise konnte 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl nicht mit methylalkohol. Kali umgesetzt werden. Auch nach 18-stdg. Kochen mit 2 Mol. Kali wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Offenbar wirkt die benachbarte Methylgruppe als Schutz für das Fluor; denn die Stellung der Nitrogruppe zum Fluor ist ja die gleiche wie im obigen 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl.

Beschreibung der Versuche.

4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl aus 2-Nitro-benzidin: Das nach E. Täuber⁷⁾ dargestellte 2-Nitro-benzidin wurde als schwefelsaures Salz verwendet. 16 g davon wurden in 10 ccm konz. Salzsäure mit 7,5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser bei 0° diazotiert. Die klare Diazoniumsalz-Lösung schied auf Zusatz von 25 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure braunes, öliges 2-Nitro-diphenylen-4,4'-bisdiazoniumborfluorid ab, das auf Zusatz von weiteren 25 ccm Borfluorwasserstoffsäure nach etwa 10 Min. zu orangen Krystallen vom Zers.-Pkt. 128° erstarrte, die abgesaugt und getrocknet, eine Ausbeute von 20 g, d. h. 95%, ergaben. 19 g dieses Salzes wurden mit 30 g Sand innig gemischt, trocken zersetzt und ergaben nach Wasserdampf-Destillation 1 g 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl vom Schmp. 94–94,5° (aus Petroläther oder Alkohol), entspr. einer Ausbeute von 10%. In Aussehen und Verhalten gleicht es dem Nitrierungsprodukte von 4,4'-Difluor-diphenyl²⁾ vom Schmp. 94,6°, mit dem gemischt es bei 94,5° schmolz.

4'-Fluor-4-methoxy-2-nitro-diphenyl (I): 8 g 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl wurden in 50ccm heißem Methylalkohol gelöst, zur Lösung

¹⁶⁾ vergl. Anm. 2, sowie G. Schiemann u. W. Roselius, B. 62, 1812 [1929].

¹⁷⁾ R. Löwenherz, B. 25, 1032 [1892].

¹⁸⁾ Fluor-freies 3,3'-Ditolyl gibt bei der Nitrierung 4,4'-Dinitro-3,3'-ditolyl; siehe G. Schultz, G. Rohde u. F. Vicari, A. 352, 112, 120 [1907].

14 ccm Methylalkohol. Kalilauge (enthaltend 3,5 g Kali, d. h. 2 Mol.) hinzugefügt und 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der gelbbraunen Lösung schieden sich dann fast 8 g rohes 4'-Fluor-4-methoxy-2-nitro-diphenyl vom nicht ganz einheitlichen Schmp. 82° in schönen, gelben Nadeln ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Tetrachlorkohlenstoff oder durch Wasserdampf-Destillation konnte es gereinigt werden. Die leuchtend gelben Nadeln von schönem Oberflächenglanz schmolzen bei 84°. Misch-Schmelzpunkt mit Difluor-nitro-diphenyl 79—80°.

0.1318 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 7.9 ccm N (22°, 761 mm).

C₁₃H₁₀O₃NF (247). Ber. C 63.3, H 4.05, N 5.7.
Gef. „ 63.6, „ 4.18, „ 6.1.

Nach etwa gleich langem Kochen mit 1 Mol. Kali in Methylalkohol wurde das Ausgangsmaterial fast unangegriffen wieder erhalten.

4''-4'''-Dimethoxy-x,x-dinitro-benzerythren¹⁹⁾ (II): 10 g 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl wurden mit 100 ccm Methylalkohol. Kalilauge (etwa 25 g, d. h. 10 Mol. Kali auf 1 Mol. Sbst.) 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde bald dunkel, und es begann eine feste Abscheidung. Nach Beendigung des Kochens wurde in Eis gekühlt, wodurch sich die Krystallisation vermehrte, und abgesaugt. Das hellgelbe Rohprodukt betrug 7.5 g und schmolz bei 195°. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol und Waschen mit Äther war das Dimethoxy-dinitro-benzerythren rein weiß (Schmp. 208—209°) und konnte durch mehrmaliges Umlösen aus Chloroform oder Essigester bis zum bleibenden Schmp. 202—203° (korr.) gereinigt werden.

0.1462 g Sbst.: 0.3652 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 7.0 ccm N (20.5°, 770 mm). — Molgewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0106 g Sbst. in 0.1107 g Campher (Schmp. 175—176°, K = 400): Δ = 8°. — 0.0088 g Sbst. in 0.1235 g Campher: Δ = 6°.

C₂₀H₂₀O₆N₂. Ber. C 68.4, H 4.4, N 6.15, Molgew. 456.
Gef. „ 68.2, „ 4.2, „ 6.15, „ 480, 475.

Die gleiche Verbindung wurde in ähnlicher Ausbeute auch bei 10-stdg. Einwirkung von kochender Natriummethylat-Lösung aus 0.8 g Natrium (entspr. 2 Mol.) in 58 ccm wasser-freiem Methylalkohol auf 4 g 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl neben wenig Ausgangsmaterial erhalten.

Überführung von 2,4,4'-Trifluor-5-nitro-diphenyl¹⁸⁾ in 2,2',4,4'-Tetramethoxy-5,5'-dinitro-diphenyl (III): Beim Vermischen einer Lösung von 10 g 2,4,4'-Trifluor-5-nitro-diphenyl in 80 ccm Methylalkohol mit 25 ccm 20-proz. Methylalkohol. Kalilauge (entspr. 2 Mol. Kali) trat bereits in der Kälte Reaktion unter Wärme-Entwicklung ein. Es wurde noch etwa 33 Stdn. unter Rückfluß gekocht und darauf die Lösung zur Trockne gedampft. Der gelbe, ölige Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen. Dabei blieben 2.5 g hellgelbe Krystalle vom Schmp. 176—178° zurück, die mehrfach aus Eisessig umgelöst wurden und dann den Schmp. 182—183° zeigten.

0.1396 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1337 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 757 mm). — Molgewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0268 g Sbst. in 0.3690 g Campher (K = 402): Δ = 8°.

C₁₆H₁₆O₈N₂. Ber. C 53.0, H 4.4, N 7.7, Molgew. 364.
Gef. „ 53.3, „ 4.2, „ 7.6, „ 365.

¹⁹⁾ Zum Namen vergl. Beilstein, III. Aufl., Bd. V, S. 5 und J. C. Cain, A. Coulthard, F. M. W. Micklethwait, Journ. chem. Soc. London 103, 2074; C. 1914, I 543.

Für das vorliegende 2.2'.4.4'-Tetramethoxy-5.5'-dinitro-diphenyl berechnet sich demnach eine Ausbeute von 35%.

4'-Fluor-2-nitro-4-piperidino-diphenyl: Ein Gemisch von 2 g 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl und 5 ccm Piperidin wurde 3 Stdn. bei 165–172° im Einschlußrohr erwärmt. Aus der entstandenen Lösung krystallisierte auch beim Abkühlen nichts aus; auf Wasser-Zusatz schied sich, neben wenig Krystallflocken, ein rotbraunes Öl ab. Dieses konnte durch Umlösen aus Alkohol unter Tierkohle-Zusatz gereinigt und schließlich aus sehr wenig heißem Alkohol zur Krystallisation gebracht werden. Wasser schied aus der alkohol. Lösung zunächst nur Öl ab, nach dessen Abtrennung jedoch auch Krystalle in der alkoholisch-wäßrigen Lösung entstanden. Der Schmp. 74–74.5° des gelb krystallisierenden 4'-Fluor-2-nitro-4-piperidino-diphenyls konnte auch durch 4-maliges Umlösen aus wenig Alkohol nicht erhöht werden. Erhalten wurde 0.1 g ganz reines Produkt.

4.821 mg Sbst.: 12.025 mg CO₂, 2.50 mg H₂O. — 3.123 mg Sbst.: 0.255 ccm N (21°, 754 mm). — 0.0112 g Sbst. in 0.1187 g Campher (K = 402): Δ = 13°.

C₁₇H₁₇O₂N₂F. Ber. C 68.0, H 5.7, N 9.3, Molgew. 300.
Gef. „ 68.0, „ 5.8, „ 9.4, „ 292.

Dinitrierung von 4.4'-Difluor-diphenyl: 5 g 4.4'-Difluor-diphenyl wurden langsam in 40 ccm mit Eis gekühlte rauchende Salpetersäure ($d = 1.52$) eingetragen und etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade auf 80–90° erwärmt. Beim Eingießen der erkalteten Lösung in Eis schieden sich neben einem braunen, harzigen Krystallkuchen gelbe Flocken aus; beides wurde abfiltriert: Schmp. 98–107°. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff ergab sich ein Gemisch gelber Krystalle von isomeren Dinitroprodukten, das sich weder durch fraktionierte Krystallisation, noch durch Vakuum-Destillation, bei der Zersetzung eintrat, trennen ließ. Die erhaltenen Krystalle sinterten bei 105–108°, schmolzen hauptsächlich bei 121–123° und schließlich bei 135°.

0.1380 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₂H₆O₄N₂F₂ (208). Ber. N 10.00. Gef. N 10.07.

Das Dinitroprodukt ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther, heißem Eisessig, heißem Alkohol, etwas löslich in heißem Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff und schwer löslich in heißem Petroläther.

Zu demselben Gemisch isomerer Difluor-dinitro-diphenyle gelangte man auch durch Nitrierung von 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl unter gleichen Bedingungen. Demnach befindet sich eine Nitrogruppe in Stellung 2.

4.4'-Difluor-2.3'-diamino-diphenyl: Zu einer heißen Lösung von 28 g Difluor-dinitro-diphenyl in 450 ccm Alkohol wurden langsam 80 g Zinn und 300 ccm konz. Salzsäure zugesetzt, darauf wurde etwa 2 Tage auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten alkalisch gemacht. Da durch Wasserdampf-Destillation nur eine geringe Menge weißer Krystalle zu gewinnen war, wurde der im Kolben erstarrende Rückstand abfiltriert und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde mit Wasser, neben wenig leicht erstarrendem Öl, in hellgrauen, spießigen Nadeln 4.4'-Difluor-2.3'-diamino-diphenyl vom Schmp. 83–84° gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Ligroin hatten die rein weißen, filzigen Nadeln den Schmp. 86.6°. Die Ausbeute war nur gering.

0.1251 g Sbst.: 13.9 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₅H₁₀N₂F₂ (220). Ber. N 12.7. Gef. N 12.8.

4.4'-Difluor-3.3'-ditolyl: Durch Diazotieren von 21 g *o*-Tolidin in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und Versetzen der Diazoniumsulfat-Lösung mit 70 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure wurde 3.3'-Ditolyl-4.4'-bisdiazoniumborfluorid als gelber Krystallbrei erhalten. Nach mehrfachem Waschen mit Alkohol und Äther konnte die Substanz durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade oder durch etwa 14-tägiges Stehen im Vakuum-Exsiccator getrocknet werden, zeigte dann bei 125–127° Zersetzung und war für die Weiterverarbeitung brauchbar.

Die Analyse dieses Salzes (I), sowie einer Probe (II), die durch 4-monatige Aufbewahrung oberflächlich angegriffen, aber durch Waschen mit Äther wieder hellgelb geworden war, zeigte, daß kein reines Bisdiazoniumsalz vorlag, so daß die Ausbeuten nur für das Endprodukt angegeben werden sollen.

(I) 0.2934 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 765 mm). — (II) 0.2000 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{14}H_{12}N_4B_2F_8$ (410). Ber. N 13.7. Gef. (I) N 10.3, (II) N 10.4.

Auch größere Mengen Tolidin ließen sich auf einmal verarbeiten, wie auch Diazotierung in salzsaurer Lösung durchgeführt wurde; jedoch sind die Löslichkeits-Verhältnisse in schwefelsaurer Lösung günstiger.

Die aus obigem Ansatz erhaltene Salzmenge wurde durch trocknes Erhitzen zersetzt, wie es früher für 4.4'-Difluor-diphenyl beschrieben worden ist¹⁶). Der Inhalt des Zersetzungs-Kolbens wurde darauf einer Wasserdampf-Destillation unterworfen; hierbei wurden 14 g hellgraues 4.4'-Difluor-3.3'-ditolyl vom Schmp. 55.5–56.6° erhalten. Letzteres ist in allen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht oder sehr leicht löslich und in der Kälte so gut, daß es erst nach fast völligem Eindampfen der Lösung krystallisiert. Durch Fällen der alkohol. Lösung mit Wasser und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Essigester oder Alkohol wurde ein rein weißes Produkt vom Schmp. 59° erhalten; den gleichen Schmp. zeigten Proben, die durch Vakuum-Destillation gereinigt waren. Sdp.₂₁ 137–138°. Die erhaltene Ausbeute von 64%, bezogen auf *o*-Tolidin, konnte gelegentlich auf über 70% gesteigert werden.

0.1292 g Sbst.: 0.3670 g CO₂ 0.0683 g H₂O.

$C_{14}H_{12}F_2$ (218). Ber. C 77.1, H 5.5. Gef. C 77.6, H 5.8.

4.4'-Difluor-6-nitro-3.3'-ditolyl: a) durch Nitrierung von 4.4'-Difluor-3.3'-ditolyl. 3 g 4.4'-Difluor-3.3'-ditolyl wurden in 50 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und die Lösung unter Kühlen in Eiswasser langsam mit 30 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.50$) versetzt. Bei 3–4-stdg. Stehen bei Raum-Temperatur erwärmte sich die Mischung auf 30°. Längeres Stehenlassen mußte vermieden werden, da dann leicht Dinitrierung eintrat. Das beim Aufgießen auf Eis ausgeschiedene Öl war nach 12-stdg. Stehen krystallin erstarrt. Nach dem Umfällen aus Alkohol unter Tierkohle-Zusatz zeigten die Krystalle den Schmp. 86–87°, nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol ergaben sich 2 g derbe, gelbe Krystalle von 4.4'-Difluor-6-nitro-3.3'-ditolyl mit dem Schmp. 89.5°. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 55%.

0.1242 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 5.8 ccm N (24°, 765 mm).

$C_{14}H_{11}O_2NF_2$ (263). Ber. C 63.9, H 4.2, N 5.3.
Gef. „ 63.7, „ 4.4, „ 5.5.

Beim Arbeiten mit größeren Mengen ist die Gefahr der Dinitrierung größer. Gelegentlich konnte auch eine Ausbeute von fast 80% an Mononitroverbindung erhalten werden.

b) Aus 6-Nitro-*o*-tolidin: 12 g des nach R. Löwenherz¹⁾ durch Nitrieren von *o*-Tolidin dargestellten 6-Nitro-*o*-tolidins vom Schmp. 150° wurden in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotiert. Ein Zusatz von 25 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure zur klaren Diazoniumsalz-Lösung ergab anfangs eine ölige Fällung von 6-Nitro-3,3'-ditolylen-4,4'-bisdiazoniumborfluorid, das nach etwa 10 Min. langem Umrühren in hellgelben Krystallen erhalten werden konnte. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ergaben sich 21 g vom Zers.-Pkt. 97.5–98.5°, entspr. einer Ausbeute von 98%.

Wie die Analyse zeigte, ist die Substanz nicht frei von borfluorwasserstoffsauerm 6-Nitro-*o*-tolidin.

0.1984 g Sbst.: 16.9 ccm N (20°, 761 mm). — 0.2218 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 769 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N_5B_2F_2$ (455). Ber. (Diazo-)N 12.3. Gef. N 9.9, 10.0.

Nach der lebhaft verlaufenen Zersetzung einer innigen Mischung von 19 g dieses Tetrazoniumsalzes mit 30 g Sand wurde der Kolben-Inhalt mit Alkohol extrahiert; aus der alkohol. Lösung wurden durch Wasser-Zusatz rötliche Krystalle von 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl vom Schmp. 82–83° abgeschieden. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol ergaben sich 1.1 g, d. h. 10% Ausbeute. Die gelben Krystalle hatten den Schmp. 89–89.5° und zeigten mit dem obigen Nitrierungsprodukt den Misch-Schmp. 89.5°.

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

210. Günther Schiemann und Robert Pillarsky: Über aromatische Fluorverbindungen, VIII.: Einige Umsetzungen mit *p*-Fluor-brom-benzol¹⁾.

(Eingegangen am 1. April 1931.)

Die Veröffentlichung von H. Gilman und L. L. Heck²⁾ über Phenylmagnesiumfluorid veranlaßt uns, einige Erfahrungen mitzuteilen, die wir bei der Prüfung der Reaktionsfähigkeit aromatisch gebundenen Fluors machten.

Wie in der voranstehenden Mitteilung VII ausgeführt, ist Fluor am Benzolkern nur schwer zur Umsetzung zu bringen. Als weiterer Beweis dafür können auch die Angaben von H. Meyer und Alice Hofmann³⁾ angeführt werden, die beim Überhitzen von *m*- und *p*-Fluor-toluol Difluor-dibenzyl bzw. Difluor-stilben und aus Fluor-benzol *p*, *p'*-Difluor-diphenyl erhielten, während die anderen Halogene, am leichtesten natürlich Jod, bei gleichartigen Überhitzungen abgespalten wurden. Übrigens haftet Fluor am Diphenyl noch fester als am Benzol, wie schon O. Wallach und F. Heusler⁴⁾ festgestellt haben.

¹⁾ VII. Mitteil. voranstehend.

²⁾ H. Gilman u. L. L. Heck, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 377, 378 [1931]; C. **1931**, I 1601.

³⁾ H. Meyer u. A. Hofmann, Monatsh. Chem. **38**, 143 [1917]; C. **1918**, I 518.

⁴⁾ O. Wallach u. F. Heusler, A. **243**, 243 [1888].