

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].

So konnte auch weder Fluor-benzol, noch *o*-Fluor-toluol oder *p*-Fluor-nitro-benzol unter gewöhnlichen Grignardierungs-Bedingungen mit Magnesium zur Reaktion gebracht werden. Auch Gilman und Heck erhielten erst nach 18 Monate langer Einwirkung von Fluor-benzol auf aktivierte Magnesium-Kupfer-Legierung wenig durch Farbreaktion nachgewiesenes Phenyl-magnesiumfluorid, während nach 6 Monaten noch keine Umsetzung stattgefunden hatte; die von ihnen angenommene Entstehung dieser Verbindung als Zwischenprodukt ist aus der Tatsache, daß nach 8-tägiger Einwirkung von Magnesium-Kupfer-Legierung auf Fluor-benzol bei 200° geringe Mengen von Diphenyl entstanden waren, nicht ohne weiteres bewiesen. Vielmehr könnte der Mechanismus dieser Diphenyl-Bildung wohl der Wurtz'schen Synthese entsprechen; denn O. Wallach und F. Heusler⁴⁾ fanden, daß aus Fluor-benzol mit metallischem Natrium sehr glatt Diphenyl entsteht.

Allerdings konnten sie ihre ursprüngliche Absicht, darauf eine quantitative Bestimmungsmethode für Fluor-benzol zu gründen, nicht durchführen. Dagegen gaben J. Piccard und Ch. Buffat⁵⁾ eine genaue Vorschrift zur Analyse von Fluor-benzol, das sie mit metallischem Kalium im Einschlußrohre umsetzten. Mit Natrium unter Äther versuchte W. Winkel Müller⁶⁾ aus 1-Fluor-4-nitro-naphthalin, dessen Fluor leicht gegen Hydroxyl oder Alkoxy austauschbar ist¹⁾, Dinitro-dinaphthyl zu erhalten, aber trotz 35-stdg. Kochen wurde nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Versuche mit *p*-Difluor-benzol, über deren Aussichten H. Gilman und I. L. Heck in ihrer Arbeit sprechen, sind auch von uns geplant.

Das Fluor-benzol stellt sich mit seiner Widerstandsfähigkeit gegen Magnesium durchaus dem Chlor-benzol an die Seite, das ebenfalls — trotz eines gegenteiligen Patentes — nicht grignardiert werden kann⁷⁾. Auch durch *o*-ständige Methyl oder *p*-ständige Nitrogruppe wird das Fluor nicht genügend „gelockert“, um sich mit Magnesium umzusetzen. Hingegen sei in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, daß aliphatische Fluorverbindungen, z. B. Amylfluorid, wie F. Swarts⁸⁾ fand, der Reaktion mit Magnesium unterworfen und also durchaus zu Grignardierungen verwendet werden können.

Nachdem festgestellt worden war, daß unter gewöhnlichen Versuchs-Bedingungen das Fluor am Benzolkern nicht umgesetzt wurde, ergab sich ein Weg, Fluor-brom-verbindungen so zu behandeln, daß unter Austausch nur des Broms Fluor-phenylreste eingeführt werden. So wollten wir prüfen, ob eine Umsetzung von Fluor-brom-benzol mit metallischem Natrium entsprechend der Wurtz-Fittig'schen Synthese durchgeführt und schließlich, ob es ohne Störung durch das Fluor grignardiert werden könnte. Für diese Versuche wählten wir *p*-Fluor-brom-benzol als Ausgangsstoff. Dieses stellten wir durch Bromierung von Fluor-benzol dar.

Während über die Chlorierung aromatischer Fluorverbindungen schon einiges bekannt war, bevor der eine von uns (Schiemann) sich mit dieser Körperklasse zu beschäftigen begann, scheint ihre Bromierung bis dahin nicht bearbeitet worden zu sein. Aber nach den Erfahrungen bei der Nitrierung und in Analogie zu den aroma-

⁵⁾ J. Piccard u. Ch. Buffart, *Helv. chim. Acta* **6**, 1046 [1923]; C. **1924**, I 499.

⁶⁾ W. Winkel Müller, *Dipl.-Arb.*, Hannover 1930, S. 11.

⁷⁾ vergl. die Bemerkung J. Houbens in Houben-Weyl, *Methoden d. organ. Chemie*, II. Aufl., Leipzig 1924, Bd IV, S. 727, sowie frühere Arbeiten von H. Gilman und Mitarbeitern.

⁸⁾ F. Swarts, *Bull. Soc. chim. France* [4] **35**, 1533 [1924]; C. **1925**, I 1287 (nur Titel).

tischen Chlorverbindungen war zu erwarten, daß bei der Bromierung die „orientierende Kraft“ des Fluors ausschließlich in *p*-Stellung bromierte Produkte liefern würde. Inzwischen stellte W. Roselius⁹⁾ aus *p*-Fluor-diphenyl durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff *p*-Fluor-*p'*-brom-diphenyl vom Schmp. 98° dar; die Stellung des Broms ergab sich durch Oxydation zu *p*-Brom-benzoesäure vom Schmp. 245°. Daß dabei der fluor-haltige Ring ganz abgebaut wurde, ist auch schon in anderen Fällen von uns beobachtet worden. Ferner beschrieben G. Schiemann und W. Winkel-müller¹⁰⁾ die Bromierung von α -Fluor-naphthalin.

Die Bromierung von Fluor-benzol wurde entsprechend derjenigen von Benzol durchgeführt. In etwa 80-proz. Ausbeute wurde *p*-Fluor-brom-benzol vom Sdp.₇₅₅ 151.6–151.9° erhalten, das in Kohlensäure-Schnee erstarrte und den Schmp. –8° zeigte. Es war identisch mit einem *p*-Fluor-brom-benzol, das nach dem Borfluorid-Verfahren¹¹⁾ aus *p*-Brom-anilin dargestellt wurde. Das hierbei als Zwischenprodukt erhaltene *p*-Brom-phenyl-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 133° ist, wie fast alle *p*-substituierten Diazoniumborfluoride, besonders schwer löslich, was für die Ausbeute günstig ist, und gehört zu den am besten haltbaren Diazoniumsalzen. Bisher war *p*-Fluor-brom-benzol nur aus *p*-Fluor-anilin durch die Reaktion nach Sandmeyer dargestellt worden, und zwar von O. Wallach und F. Heusler⁴⁾, von A. F. Holleman, sowie von Th. van Hove¹²⁾; jedoch ist die unmittelbare Bromierung von Fluor-benzol sehr viel besser zur Darstellung der Verbindung geeignet. Als einziges Nebenprodukt wurde in geringer Menge ein Fluor-dibrom-benzol vom Schmp. 69° (aus Alkohol) erhalten. Ob es sich dabei um 2.4- oder 3.4-Dibrom-fluor-benzol handelt, wurde nicht näher untersucht.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Gemische von *p*-Fluor-brom-benzol und Alkylbromiden bilden sich zwar *p*-Fluor-alkyl-benzole, aber als Hauptprodukt der Reaktion wurde in den bisher untersuchten Fällen *p*, *p'*-Difluor-diphenyl gefaßt, das nach O. Wallach und F. Heusler¹³⁾ durch Umsetzung von *p*-Fluor-brom-benzol mit Natrium in guter Ausbeute entsteht. Immerhin konnte auch etwas *p*-Fluor-äthyl-benzol¹⁴⁾ vom Sdp.₇₅₅ 142–143° und, allerdings in noch schlechterer Ausbeute, *p*-Fluor-propyl-benzol vom Sdp.₇₅₉ 164–165° gewonnen werden, während mit *i*-Amylbromid überhaupt kein *p*-Fluor-*i*-amyl-benzol mehr entstand. Die Darstellung alkylierter Fluor-benzole erfolgt daher besser aus den entsprechenden Anilinen mittels des Borfluorid-Verfahrens.

Die Umsetzung von *p*-Fluor-brom-benzol mit Magnesium unter Äther geht so leicht vor sich wie die von Brom-benzol selbst, und die so

⁹⁾ W. Roselius, Dipl.-Arbeit, Hannover 1929, S. 29.

¹⁰⁾ VI. Mitteil., erscheint z. Zt. in Liebigs Annalen.

¹¹⁾ G. Balz u. G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927]; s. a. G. Schiemann, Chem.-Ztg. **54**, 669 [1930]. — H. Bergmann, L. Engel u. St. Sandór, Ztschr. physikal. Chem. (B.) **10**, 120 (1930) stellten *o*-Fluor-brom-benzol ebenso dar; vergl. auch R. Pillarsky, Dissertat., Hannover 1930.

¹²⁾ A. F. Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34**, 219/220; C. **1915**, II 396. — Th. van Hove, Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences [5] **12**, 801; C. **1927**, I 884. — Wir erhielten aus 11 g *p*-Fluor-anilin 10 g *p*-Fluor-brom-benzol vom Sdp.₇₄₇ 150–155°, d. h. eine Ausbeute von 57% (Roselius). ¹³⁾ a. a. O., S. 244.

¹⁴⁾ vergl. O. R. Quayle u. E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2357 [1925]; C. **1926**, I 382.

erhaltene Lösung von *p*-Fluorphenyl-magnesiumbromid kann in üblicher Weise benutzt werden, um den Fluorphenyl-rest einzuführen. Wir setzten sie mit Benzaldehyd um zu dem schon früher von S. A. Koopal¹⁵⁾ durch Reduktion von *p*-Fluor-benzophenon erhaltenen *p*-Fluor-benzhydrol vom Schmp. 48°, das in 47-proz. Ausbeute erhalten wurde. Mit erheblich geringerer Ausbeute verlief die Darstellung des bisher unbekanntes *p*-Fluor-acetophenons aus *p*-Fluorphenyl-magnesiumbromid und Acetonitril. Es stellt eine fast farblose, schwach gelbliche Flüssigkeit von süßlichem, scharfem Geschmack, vom Sdp.₁₀ 77–78° und Schmp. –4,5° dar. Die Synthese von Fluor enthaltenden Ketonen soll noch weiter bearbeitet werden. Dagegen scheint für die Gewinnung von alkylierten Fluor-benzolen die Benutzung der Grignard-Verbindung aus *p*-Fluor-brom-benzol ebenso ungeeignet wie die unmittelbare Einwirkung von metallischem Natrium auf Gemische von Fluor-brom-benzol mit Alkylbromiden.

Beschreibung der Versuche.

Grignardierungs-Versuche mit Fluor-benzol, *o*-Fluor-toluol und *p*-Fluor-nitro-benzol: Zu je 3.2 g Magnesiumspänen wurden in etwa 50 ccm wasserfreiem Äther 12.2 g Fluor-benzol, 14 g *o*-Fluor-toluol oder 18 g *p*-Fluor-nitro-benzol zufließen gelassen. Weder nach Animpfen mit Jod, was mehrmals versucht wurde, noch beim Erwärmen oder mehrstündigen Kochen unter Rückfluß trat Reaktion ein. Nur das Jod wurde verbraucht, und die drei Fluorverbindungen konnten nach Abdestillieren des Äthers unverändert zurückgewonnen werden.

Ebenfalls trat keine Reaktion ein, als 12.2 g Fluor-benzol mit etwa 50 ccm Benzol (zur Erhöhung der Reaktions-Temperatur) über 3.2 g Magnesiumspänen mehrere Tage im Sieden gehalten wurden.

Bromierung von Fluor-benzol: Zu 165 g Fluor-benzol und 8 g Eisenspänen wurden langsam 88 ccm Brom zugetropft. Die Bromierung verlief regelmäßig, die Brom-Zugabe dauerte etwa 4 Stdn. Darauf wurde zur Beendigung der Reaktion über Nacht stehen gelassen und etwa 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Bromwasserstoff-Dämpfe mehr entwichen, das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben, wobei es sich gut absetzte, mit wenig Sodalösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt des Rohproduktes war bei 755 mm 146 bis 149°; nach 1-maliger Destillation wurden 240 g vom Sdp.₇₆₇ 155°, entspr. einer Ausbeute von 80%, erhalten. Der Siedepunkt des so gewonnenen reinen *p*-Fluor-brom-benzols betrug bei 755 mm 151.6–151.9° (korr.), der Schmelzpunkt nach Erstarren im Kohlensäure-Schnee –8° bis –7.5°. Auch bei kleineren Ansätzen (z. B. aus 24 g : 35 g) betrug die Ausbeute 80%.

$$d_4^{25} = 1.7267, \quad d_4^{21} = 1.7282; \quad n_D^{21} = 1.52352, \quad n_D^{25} = 1.52855, \quad n_B^{21} = 1.54059, \\ n_Y^{21} = 1.55121^{16)} \text{ (Prisma IID).}$$

Gegen Ende der Wasserdampf-Destillation schieden sich im Kühler wenig weiße Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 69° zeigten und 1-Fluor-2.4 (oder -3.4) -dibrom-benzol waren.

0.1025 g Subst.: 0.1520 g AgBr.

$C_6H_3FBr_2$ (254). Ber. Br 63.0. Gef. Br 63.1.

¹⁵⁾ S. A. Koopal, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34**, 165/166; C. **1915**, II 333.

¹⁶⁾ Diese Daten werden in anderem Zusammenhange ausgewertet werden; vergl. Ztschr. angew. Chem. **44**, 243 [1931].

p-Fluor-brom-benzol aus *p*-Brom-anilin: 37 g *p*-Brom-anilin vom Schmp. 63° wurden in 75 ccm konz. Salzsäure mit 23 g Natriumnitrit diazotiert. Auf Zusatz von 110 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure zur klaren Diazoniumchlorid-Lösung schieden sich 37 g *p*-Brom-phenyldiazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 133° aus, entspr. einer Ausbeute von 64%.

0.2000 g Stbst.: 17.8 ccm N (24°, 755 mm)¹⁷⁾.

$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ (271). Ber. N 10.3, gef. N 10.2.

37 g Diazoniumsalz wurden der trocknen Zersetzung unterworfen, die sehr ruhig, jedoch unter geringfügiger Brom-Abspaltung verlief, wobei 18 g *p*-Fluor-brom-benzol vom Sdp.₇₄₆ 150–152° (Lit.) erhalten wurden, die mit dem obigen identisch waren. Die Ausbeute betrug 75%, bezogen auf Diazoniumborfluorid, 50% bezogen auf Brom-anilin.

p-Fluor-*p'*-brom-diphenyl (unter Mitarbeit von Wilhelm Roselius): Zu einer Lösung von 4 g *p*-Fluor-diphenyl in 10 ccm Schwefelkohlenstoff wurden nach Hinzufügen einiger Eisenspäne langsam 2 ccm Brom zugetropft. Die bald einsetzende, ruhige Reaktion war nach 1½ Tagen beendet. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, bis keine Bromwasserstoff-Dämpfe mehr entwichen, wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, das verbleibende Öl mit Natronlauge behandelt und die sich dabei ausscheidende Verbindung häufig mit Wasser gewaschen. Nach Aufnehmen in Äther und Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach braun gefärbter Rückstand vom Schmp. 94–95°, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 2.7 g rein weißes *p*-Fluor-*p'*-brom-diphenyl vom Schmp. 98° (korr.) ergab, entspr. einer Ausbeute von 46%.

0.1478 g Stbst.: 0.3096 g CO₂, 0.0423 g H₂O. — 0.1568 g Stbst.: 0.1180 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{FBr}$ (251). Ber. C 57.4, H 3.2, Br 31.8.

Gef. „ 57.1, „ 3.2, „ 32.0.

Oxydation: Eine Lösung von 2 g *p*-Fluor-*p'*-brom-diphenyl in 30 ccm Eisessig wurde mit 10 g Chromsäure und etwas Vanadinpentoxyd¹⁸⁾ 1½ Stdn. über freier Flamme gekocht und nach Erkalten mit Wasser gefällt. Der weiße Niederschlag war fast vollständig in Natronlauge löslich; durch Ansäuern dieser alkalischen Lösung wurden 0.85 g *p*-Brom-benzoesäure vom Schmp. 244–245°, entspr. einer Ausbeute von 53% erhalten.

p-Fluor-äthyl-benzol aus *p*-Fluor-brom-benzol: In 40 ccm trocknen Äther über 7 g Natriummetall wurde eine Mischung von 15 g *p*-Fluor-brom-benzol und 15 g Äthylbromid eingetropft. Durch gelindes Kühlen wurde ein Aufsieden vermieden. Nach Stehen über Nacht wurde der Äther abdestilliert, worauf die Destillation des Rückstandes 1 g reines *p*-Fluor-äthyl-benzol vom Sdp.₇₅₅ 142–143°¹⁴⁾ ergab, entspr. einer Ausbeute von 10%. Die im Kolben verbliebenen Krystalle erwiesen sich nach dem Umlösen aus Alkohol als *p, p'*-Difluor-diphenyl¹⁹⁾ vom Schmp. 88 bis 89°. Davon wurden 2 g, entspr. einer Ausbeute von 12%, erhalten.

In gleicher Weise wurden 15 g Natrium auf ein Gemisch von 30 g *p*-Fluor-brom-benzol und 30 g Propylbromid zur Einwirkung gebracht. Doch konnte nur etwa 1 g vom einheitlichen Sdp.₇₃₉ 164–165° als wahrschein-

¹⁷⁾ V. Mittel.: B. 62, 3042 [1929].

¹⁸⁾ A. Wohl, Ztschr. angew. Chem. 35, 593 [1922]; vergl. G. Schiemann u. W. Roselius, B. 62, 1807 [1929].

¹⁹⁾ G. Schiemann, E. Bolstad u. W. Roselius, B. 61, 1406 [1928], 62, 1808, 1812 [1929].

lich reines *p*-Fluor-propyl-benzol erhalten werden, entspr. einer Ausbeute von etwa 5%.

p-Fluor-benzhydrol¹⁵⁾: 22.4 g *p*-Fluor-brom-benzol wurden in der für die Grignardierungen von Brom-benzol üblichen Weise mit 3.2 g Magnesium unter 50 ccm Äther in eine Grignard-Verbindung übergeführt²⁰⁾, die mit 10.6 g Benzaldehyd umgesetzt wurde. Nach Zersetzung und Abdampfen des Äthers wurden 12 g *p*-Fluor-benzhydrol als gelbes Öl gewonnen, entspr. einer Ausbeute von 47%. Durch Destillation unter vermindertem Druck wurde es als rein weiß erstarrende Krystallmasse vom Sdp.₁₀₋₁₁ 167–168° und dem Schmp. 46° erhalten. Nach Umlösen aus wenig Ligroin erhöhte sich der Schmp. auf 48° (Lit.). Aus Alkohol, Äther oder Aceton wurden nur schwer Krystalle erhalten, meist schied sich die Verbindung ölig ab; sie hatte im übrigen die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

p-Fluor-acetophenon: Zur Grignard-Lösung aus 72 g *p*-Fluor-brom-benzol, 13 g Magnesium und 200 ccm Äther wurde ein Gemisch von 16 g Acetonitril und 15 ccm Äther zugetropft und 2 Stdn. auf dem Wasserbade im Sieden gehalten. Durch Zersetzung mit Eis und 200 ccm 8-n. Schwefelsäure, Wasserdampf-Destillation und Ausäthern wurden 15 g Rohprodukt erhalten, die bei der Vakuum-Destillation bei 10 mm nach geringem Vorlauf von 77.5–85.5° übergingen. Als fester Rückstand blieben dabei etwa 2 g einer nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 76° schmelzenden Substanz, die schwach sauer reagierte und später untersucht werden soll. Aus der Hauptmenge Rohprodukt wurden 4 g reines *p*-Fluor-acetophenon vom Sdp.₁₀ 77–78° und Schmp. –4.5° als fast farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von süßlichem, scharfem Geschmack erhalten, entspr. einer Ausbeute von 7% (roh: etwa 25%).

0.1417 g Subst.: 0.3594 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₈H₈O₂F (138). Ber. C 69.6, H 5.1. Gef. C 69.2, H 5.1.

Für ein Stipendium der van't-Hoff-Stiftung, das diese Arbeiten erleichterte, sei auch an dieser Stelle ergebenst gedankt. Ebenso danken wir Hrn. Prof. Dr. A. Skita für freundliche Unterstützung durch Institutsmittel.

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

211. A. Stepanow und A. Kusin: Über die Synthese einer Kohlenstoffkette mit Hilfe von Enzymen, III. Mittel.: Über die Verbreitung der Carboligase in den Pflanzen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chem. d. I. Moskauer Medizin. Instituts.]

(Eingegangen am 25. März 1931.)

Die erstmalig von C. Neuberg¹⁾ beschriebene Carboligase wurde in der Ober- und Unterhefe, sowie im Macerationssaft der Hefe¹⁾ nachgewiesen. Später konnten wir sie in der Form eines Trockenpräparats aus dem Macerationssaft der Unterhefe²⁾ darstellen. So weit wir wissen, wurden Versuche, die Carboligase in anderen pflanzlichen oder tierischen Objekten nachzuweisen, nicht unternommen. Unsere Arbeit über die Wirkung der Carboligase

²⁰⁾ Zur einseitigen Grignardierung anderer gemischter Dihalogen-benzole vergl. auch z. B.: M. A. Mihăilescu u. St. P. Garagea, C. 1930, I 2249.

¹⁾ Biochem. Ztschr. 115, 282 [1921].

²⁾ B. 63, 2473 [1930].