

von J. Franck und F. Haber vorgebrachten Vorstellung über die Natur der Baeckstroem'schen Autoxydations-Ketten gedeutet.

Hrn. Geheimrat Haber möchten wir auch an dieser Stelle für Anregung und Förderung dieser Arbeit unseren Dank aussprechen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung eines Forschungs-Stipendiums an den einen von uns (H. W. Albu), wodurch uns die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde.

**146. Günther Schiemann und Wilhelm Roselius:  
Über aromatische Fluorverbindungen, X. Mitteil.: Höherfluorierte  
Diphenylverbindungen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 19. März 1932.)

In der IV. Mitteilung<sup>2)</sup> der Verfasser wurden aus den Eigenschaften und Konstanten der drei isomeren Fluor-diphenyle Schlüsse gezogen auf den Einfluß, den aromatisch gebundenes Fluor in festen Verbindungen ausübt. Um die dort erhaltenen Ergebnisse an höherfluorierten Diphenylen zu prüfen, wurden zunächst die beiden noch fehlenden *symm.* Difluor-diphenyle dargestellt und mit dem früher eingehend bearbeiteten 4.4'-Disfluor-diphenyl<sup>3)</sup> verglichen. Sie wurden aus den entsprechenden Diamino-diphenylen über die bemerkenswert beständigen Diphenylen-bis diazoniumborfluoride gewonnen. Für 2.2'-Difluor-diphenyl wurde von *o*-Nitranilin, für 3.3'-Di-fluor-diphenyl von *m*-Nitranilin ausgegangen.

Die klare Diazoniumsulfat-Lösung aus *o*-Nitranilin gab beim Versetzen mit einer Lösung von Kupferchlorür in konz. Salzsäure in der Kälte, entgegen den Angaben von F. Ullmann und L. Frentzel<sup>4)</sup>, hauptsächlich *o*-Chlor-nitro-benzol neben wenig 2.2'-Dinitro-diphenyl. Aber auch dieses *o*-Chlor-nitro-benzol vom Schmp. 32—33° ließ sich nach F. Ullmann und J. Bielecki<sup>5)</sup> durch Schmelzen mit Kupferpulver bei 240° in 2.2'-Dinitro-diphenyl überführen, das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in guter Ausbeute 2.2'-Diamino-diphenyl lieferte.

Aus *m*-Nitranilin wurde durch Verkochen der Diazoniumchlorid-Lösung mit Kaliumjodid-Lösung nach P. Jacobson, F. K. Fertsch und F. Heubach<sup>6)</sup> *m*-Jod-nitro-benzol vom Schmp. 35—36° in 68-proz. Ausbeute erhalten. Dieses lieferte beim Schmelzen mit Kupferpulver nur in einer Ausbeute von 26% 3.3'-Dinitro-diphenyl vom Schmp. 200°, das mit Zinn und Salzsäure in guter Ausbeute zum 3.3'-Diamino-diphenyl reduziert wurde.

Nach dem Borfluorid-Verfahren der I. Mitteilung<sup>7)</sup> wurde aus 2.2'-Diamino-diphenyl Diphenylen-2.2'-bis diazoniumborfluorid in einer Ausbeute von 84% in hellgelben Krystallen vom Zers.-Pkt. 134° dargestellt und

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 397 [1931]. — Diese X. Mitteil. ist zugleich IV. Mitteil. über Fluorverbindungen des Diphenyls. Mitteil. I: B. **61**, 1403 [1928], II: B. **62**, 1805 [1929], III: B. **64**, 1332 [1931].

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: B. **62**, 1805 [1929].

<sup>3)</sup> Frühere Literatur: G. Schiemann u. E. Bolstad, B. **61**, 1403, Anm. 2 [1928].

<sup>4)</sup> F. Ullmann u. L. Frentzel, B. **38**, 725 [1905].

<sup>5)</sup> F. Ullmann u. J. Bielecki, B. **34**, 2176 [1901].

<sup>6)</sup> P. Jacobson, F. K. Fertsch u. F. Heubach, A. **303**, 338 [1898].

<sup>7)</sup> G. Balz u. G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927].

daraus 2,2'-Difluor-diphenyl in weißen Blättchen vom Schmp. 117,5° erhalten. Diphenylen-3,3'-bis diazonium borfluorid wurde ebenso aus 3,3'-Diamino-diphenyl dargestellt, wobei die vorzügliche Ausbeute von 98 % erzielt werden konnte; es wurde in hellbraunen Krystallen vom Zers.-Pkt. 106° gewonnen, die nach dem Ergebnis der Analyse nicht ganz frei von borfluorwasserstoffsärem Aminsalz waren. Bei der trocknen Zersetzung dieses Tetrazoniumsalzes bildete sich 3,3'-Difluor-diphenyl als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 130° und dem Schmp. 7–8°.

Aus den Messungen der Dichte der früher beschriebenen fluorierten Diphenyle wurden in der IV. Mitteilung von uns Schlüsse auf das Atomvolumen des Fluors gezogen. Während im allgemeinen ein solches von „normaler“ Größe gefunden worden war, zeigte sich bei 3-Fluor-diphenyl ein bemerkenswert kleinerer Wert. Nachdem nun in Bestätigung der Angaben von R. J. W. Le Fèvre und E. E. Turner<sup>8)</sup> die als 3,4,4'-Trifluor-diphenyl angesprochene Verbindung als 2,4,4'-Trifluor-diphenyl erkannt worden ist<sup>9)</sup>, hat der Vergleich der Molekular-Volumina von 2,2'- und 3,3'-Difluor-diphenyl mit dem durchaus „normalen“ 4,4'-Isomeren besonderes Interesse. Außerdem liegen inzwischen exakte Messungen der Dichte von einfachen aromatischen Fluorverbindungen in festem Zustande vor, die Fr. Dr.-Ing. E. Wünnenberg auf Veranlassung von W. Biltz an unseren Präparaten vornahm<sup>10)</sup>. Hierbei wurde aus Fluor-benzol und *m*-Difluor-benzol ein Fluor-Volumen von 10,3 erhalten, während sich bei *p*-Difluor-benzol 8,8 ergab. Demnach beträgt das Fluor-Volumen 9–10. Aus den Dichten der 3-Difluor-diphenyle im festen Zustande ergibt sich ebenfalls dieses „normale“ Fluor-Volumen.

#### Vergleich der Molvolumina der drei Difluor-diphenyle.

Verbindung	Schmp.	t°	$d_4^t$	Mol-Vol.	V <sub>Fluor</sub>	$V_0$	$V_0$ Fluor
Diphenyl.....	69	25	1.156	133.2	—	124.5	—
2,2'-Difluor-diphenyl ..	117,5	25	1.379	137.8	2 × 8,1	130,2	2 × 8,7
3,3'-Difluor-diphenyl ..	8	—10	1.372	138.5	2 × 8,5	129,1	2 × 8,1
4,4'-Difluor-diphenyl ..	90,5	25	1.336	142.3	2 × 10,4	134,1	2 × 10,1

Die Dichte von 3,3'-Difluor-diphenyl wurde nicht wie die anderen bei 25° gemessen, sondern ebenfalls im festen Zustande, und zwar bei —10°<sup>11)</sup>. Die in der vierten Spalte angegebenen Mol-Vol. ergeben sich unmittelbar aus den gefundenen Dichten. Die Fluor-Volumina wurden einmal hieraus unmittelbar berechnet, wie es früher von uns angegeben worden ist<sup>12)</sup>. Außerdem erhält man die ungefähren Werte für die Nullpunkts-Volumina unter Verwendung der nach W. Klemm<sup>13)</sup> errechneten Ausdehnungskoeffizienten.

<sup>8)</sup> R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London 1930, 1158; C. 1930, II 729.

<sup>9)</sup> G. Schiemann u. W. Roselius, Mitteil. VII: B. 64, 1332 [1931].

<sup>10)</sup> E. Wünnenberg, Dissertat., Hannover 1930, S. 13 u. 19.

<sup>11)</sup> Für diese Messung danken wir Hrn. Dipl.-Ing. O. Hülsmann bestens. Dieser prüfte auch die Dichte des bei 30° schmelzenden 3-Fluor-diphenyls (früher 27° angegeben) und fand bei —10°: 1.9144 g Sbst. verdrängten 1.6483 g bzw. 1.6455 g NaCl-Lösung.  $d_{NaCl}^{-10}$  1.133. Aus dieser Dichte für 3-Fluor-diphenyl  $d_4^{-10}$  1.317 erhält man ein noch kleineres Nullpunkts-Volumen für Fluor (3), als es früher nach  $d_4^{25}$  angegeben werden konnte.

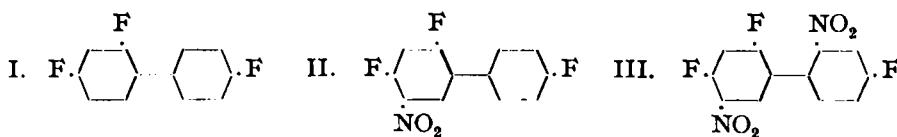
<sup>12)</sup> G. Schiemann u. W. Roselius, Mitteil. IV: B. 62, 1808 [1929].

<sup>13)</sup> W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 526 [1928].

zienten  $\alpha$  nach  $T_g \cdot \alpha = 0.1$ , wenn  $T_g$  der Schmp. in absolut. Graden ist. Die Werte für  $V_{\text{Fluor}}$  sind sehr ähnlich den unmittelbar erhaltenen Fluor-Volumina<sup>14)</sup>.

Bei den symmetrisch difluorierten Diphenylen nimmt also, im Gegensatz zu dem Ergebnis, das an 3-Fluor-diphenyl gefunden worden ist, die 3-Stellung keine Sonderstellung in räumlicher Beziehung ein.

Nachdem ferner kürzlich<sup>9)</sup> die Dinitrierung von 4.4'-Difluor-diphenyl beschrieben worden ist, sei hier über die Dinitrierung des früher dargestellten 2.4.4'-Trifluor-diphenyls (I)<sup>15)</sup> berichtet. Sie wurde aus zweierlei Gründen vorgenommen: Die Mononitroverbindung (II) dieses Stoffes ließ sich nämlich mit methylalkohol. Kali zu einem Tetramethoxy-dinitro-diphenyl umsetzen, was zwar die angenommene Stellung 5 der Nitrogruppe bestätigte, aber der Reaktionsverlauf dieser Umsetzung war recht verwickelt. Es stand nun zu erwarten, daß eine Dinitroverbindung bei der Verkochung mit methylalkohol. Kali ein einfacheres Ergebnis liefern würde. Der zweite Grund für die Inangriffnahme der Dinitrierung von I lag in der Möglichkeit, durch Reduktion zu einem Trifluor-diamino-diphenyl zu kommen, über das eine weitere Fluorierung der Diphenylkerne möglich sein konnte. Nach anfänglichen Schwierigkeiten ließen sich in I zwei Nitrogruppen einführen, und es ergab sich mit rauchender Salpetersäure der Dichte 1.50 ein einheitliches Produkt vom Schmp. 110°, dem wir die Formel eines 2.4.4'-Trifluor-2'.5-dinitro-diphenyls (III) zuerteilen möchten.



Nebenbei sei erwähnt, daß beim Nitrieren in Eisessig mit rauchender Salpetersäure der Dichte 1.52 ein 2.4.4'-Trifluor-x.5-dinitro-diphenyl vom Schmp. 118.5° erhalten wurde, auf dessen Aufklärung vorläufig jedoch verzichtet wurde.

III setzte sich schon bei Raum-Temperatur mit 2 Mol. methylalkohol. Kali um und lieferte nach längerem Kochen in 60-proz. Ausbeute ein fluorhaltiges Dimethoxy-dinitro-diphenyl vom Schmp. 190–191°, dem die Formel eines 4'-Fluor-2.4-dimethoxy-2'.5-dinitro-diphenyls (IV) zu erteilen ist. Es sind in III die zur Nitrogruppe in 5 o- und p-ständigen Fluoratome in 2 und 4 durch Methoxyle ersetzt.

Daß die eine Nitrogruppe von III in 5 steht, kann als bewiesen angesehen werden durch seine Bildung aus I über II. Auch in II werden die Fluoratome 2 und 4 durch Methoxyle ausgetauscht; aber bei der Einwirkung von methylalkohol. Kali auf II wird auch der zweite Ring angegriffen, wie früher<sup>16)</sup> gezeigt wurde. Bei III ist dieser

<sup>14)</sup> vergl. auch die neuere Zusammenstellung über die Nullpunkts-Volumina der Elemente von W. Biltz u. K. Meisel, Ztschr. anorgan. Chem. 198, 195 [1931], wo für Fluor aus anorganischen Ionen als unsichere Schätzung 12, aus organischen Verbindungen 9–10 angegeben wird. Aus den (flüss.) Dichten der drei Fluor-toluole und drei Fluorbenzaldehyde erhielten wir Werte zwischen 8.4 und 9.9, vergl. W. Roselius, Dissertat., Hannover 1931, S. 13.

<sup>15)</sup> G. Schiemann u. E. Bolstad, B. 61, 1409 [1928]; G. Schiemann u. W. Roselius, B. 62, 1812 [1929].

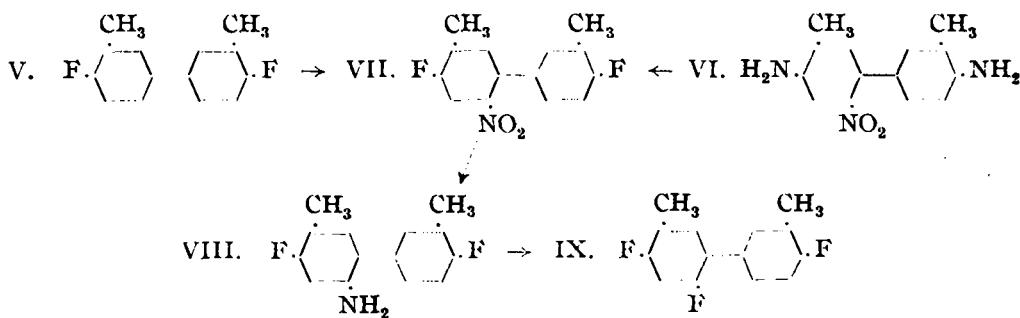
<sup>16)</sup> B. 64, 1334/5 [1931].

beständig. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die zweite Nitrogruppe diese Stabilisierung bewirkt; sie muß daher im selben Ring stehen wie das Fluoratom 4'. Dort kommt eine Nachbarstellung zum Fluor nicht in Betracht, da dieses eine der drei Fluoratome beim Übergang von III in IV nicht abgespalten wird. Daher ist Stellung 2' für die zweite Nitrogruppe von III und IV wahrscheinlich.

Auch die Reduktion von III gelang ohne Schwierigkeiten mit Zinn und Salzsäure und führte zum rein weiß krystallisierenden 2.4.4'-Trifluor-2'.5-diamino-diphenyl vom Schmp. 100°. Aber es gelang nicht, aus der Tetrazoniumsalz-Lösung dieser Verbindung mit Borfluorwasserstoffsäure ein schwer lösliches Borfluorid abzuscheiden. Es bleibt also für noch höher fluorierte Diphenyle zunächst nur der Weg über Tetrafluor-diphenyl<sup>2)</sup>.

Während über fluorierte Diphenylverbindungen nur sehr wenig<sup>17)</sup> bekannt war, ehe wir uns mit dieser Körperklasse zu beschäftigen begannen, sind in letzter Zeit verschiedene substituierte Fluor-diphenyle nach unserem Borfluorid-Verfahren dargestellt worden<sup>18)</sup>. S. J. beschrieben vor kurzem E. C. Kleiderer und R. Adams einige di- und tetranitrierte Difluor-dixylyle und ihre Reduktion. Bei einem Produkte, dem 3.3'-5.5'-Tetramethyl-2.2'-difluor-6.6'-diamino-diphenyl, gelang ihnen auch Spaltung in die optischen Isomeren. Als einfacher methyliertes Fluor-diphenyl beschrieben wir in der VII. Mitteilung<sup>9)</sup> das leicht zugängliche 4.4'-Difluor-3.3'-ditolyl (V) und seine Mononitrierung.

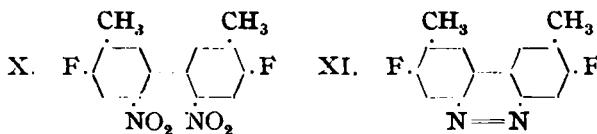
Das sowohl durch Nitrierung von V als auch unmittelbar aus 6-Nitrotolidin (VI) erhaltene 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl (VII) konnte nun ebenfalls reduziert werden. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure führte zum 4,4'-Difluor-6-amino-3,3'-ditolyl (VIII), einem gelben, hochviskosen Öl vom Sdp.<sub>44</sub> 175–177°, dessen salzaures Salz bei 210° schmolz und dem Borfluorid-Verfahren unterworfen werden konnte. Das 4,4'-Difluor-3,3'-ditolylen-6-diazoniumborfluorid zeigte den Zers.-Pkt. 93–94° und lieferte bei der trocknen Zersetzung in 52-proz. Ausbeute 4,4'-6-Tri-fluor-3,3'-ditolyl (IX) als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>761</sub> 275°, Sdp.<sub>12</sub> 140–141°.



<sup>17)</sup> vergl. die in Mitteil. II zitierte Literatur über 4,4'-Difluor-diphenyl und Th. van Hove, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences **1922**, 505—527, 530; C. **1923**, I 312, 313.

<sup>18</sup>) R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner, a. a. O. (Anim. 8), s. dazu Mitteil. VII; E. E. F. Marler u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London 1931, 1359; C. 1931, II 1414; R. Adams u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1200 (C. 1930, II 391), 53, 1575 (C. 1931, II 47).

Noch leichter, d. h. ohne besondere Vorsichtsmaßregel, läßt sich V dinitrieren. Wir erhielten unter verschiedenen Nitrierbedingungen gleichartige Gemische zweier 4,4'-Difluor-dinitro-3,3'-ditolye, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Auslesen mit der Pinzette trennen ließen. Ihre Schmelzpunkte lagen bei 143,5° und 154,5°. Aus ersterem (X) konnte durch Reduktion mit 4-proz. Natrium-amalgam ein Difluor-tolazon (XI) vom Schmp. 228° erhalten werden. Seine Bildung entsprach völlig der vom Tolazon aus 6,6'-Dinitro-3,3'-ditolyl<sup>19)</sup>. Es wurde in hellgelben Krystallen erhalten, und seine Lösungen in verd. Säuren zeigten die für Diphenylen-azone charakteristische intensive Gelbfärbung<sup>20)</sup>. Danach dürfte kaum ein Zweifel sein, daß in dem Reduktionsprodukte XI vorliegt, obwohl die Analysenzahlen eines 4,4'-Difluor-tolazons nur wenig verschieden von einem Difluor-tolidin sind und der C-Wert etwas klein gefunden wurde. Das Dinitroprodukt vom Schmp. 143,5° ist also 4,4'-Difluor-6,6'-dinitro-3,3'-ditolyl (X) und steht in unmittelbarem Zusammenhange mit VII.



Bei der gleichen Behandlung von Difluor-dinitro-diphenyl<sup>21)</sup> in methylalkohol. Lösung mit Natrium-amalgam erwärme sich die Mischung sogleich von selbst und bräunte sich entsprechend dem Austausch von Fluor gegen Methoxyl. Das steht in gutem Einklang mit der Formulierung des Hauptproduktes der Dinitrierung als 4,4'-Difluor-2,3'-dinitro-diphenyl, dessen Fluoratom in 4' leicht austauschbar ist infolge der Nachbarstellung einer Nitrogruppe in 3'.

Schließlich möchten wir hier noch einen Oxydationsversuch erwähnen, durch den wir V abbauen konnten zur 4-Fluor-3-toluylsäure. Diese bisher noch nicht in der Literatur beschriebene Säure vom Schmp. 165° wurde mittels Chromsäure in Eisessig unter Vanadinpentoxyd-Zusatz<sup>22)</sup> erhalten.

#### Beschreibung der Versuche.

**2,2'-Difluor-diphenyl:** Das für die Darstellung von 2,2'-Diamino-diphenyl benötigte 2,2'-Dinitro-diphenyl wurde nach F. Ullmann und Mitarbeiter<sup>4), 5)</sup>, wie folgt gewonnen:

Zu der klaren Diazoniumsalz-Lösung aus 60 g o-Nitranilin, 60 ccm konz. Schwefelsäure und 120 ccm Wasser, sowie 32 g Natriumnitrit wurde in der Kälte tropfenweise eine Lösung von 46 g Kupferchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Es schied sich dabei ein bräunliches Öl ab, aus dem durch Wasserdampf-Destillation 62 g o-Chlor-nitro-benzol vom Schmp. 32—33°, entspr. einer Ausbeute von 91%, gewonnen wurden. 30 g davon wurden mit der gleichen Menge Sand gemischt und bei 200—220° langsam mit 30 g Kupferpulver versetzt; nach beendet Reaktion wurde noch etwa 1 Stde. auf 240—245° erwärmt, wobei die Schmelze dunkler und zähflüssig wurde. Nach dem Erkalten wurde sie mit heißem Benzol ausgezogen. So wurden

<sup>19)</sup> I. Meyer jun., B. 26, 2238 [1893]; stellungsisomer (nicht gleich) ist die von F. Ullmann u. P. Dieterle, B. 37, 26 [1904], erhaltene Verbindung.

<sup>20)</sup> vergl. E. Täuber, B. 24, 3081 [1891].

<sup>21)</sup> B. 64, 1338 [1931].

<sup>22)</sup> G. Schiemann u. W. Roselius, B. 62, 1813 [1929].

10 g 2,2'-Dinitro-diphenyl in grünen Krystallnadeln vom Schmp. 123,5—124° erhalten, entspr. einer Ausbeute von 43%.

Durch Reduktion von 10 g 2,2'-Dinitro-diphenyl mit 80 g Zinn und 200 ccm konz. Salzsäure wurden 10 g 2,2'-Diamino-diphenyl in weißen Rhomben vom Schmp. 77—78°, entspr. einer Ausbeute von 70%, dargestellt.

4 g 2,2'-Diamino-diphenyl wurden in konz. Salzsäure mit 3,5 g Natriumnitrit bei 0° diazotiert. Auf Zusatz von 15 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure fielen 7 g Diphenylen-2,2'-bisazoniumborfluorid in hellgelben Krystallen vom Zers.-Pkt. 133—134° aus, entspr. einer Ausbeute von 84%.

0,1328 g Sbst.: 17 ccm N (23°, 762 mm).

C12H8N4B4F8 (382). Ber. N 14,7. Gef. N 14,9.

Die trockne Zersetzung von 20 g Tetrazoniumsalz verlief ruhig. Der Kolben-Rückstand wurde mit heißem Alkohol ausgezogen und ergab nach mehrfachem Umkrystallisieren 6,9 g 2,2'-Difluor-diphenyl in weißen Blättchen vom Schmp. 117—117,5°, entspr. einer Ausbeute von 70%, bezogen auf Diazoniumsalz.

0,1175 g Sbst.: 0,3268 g CO<sub>2</sub>, 0,0445 g H<sub>2</sub>O.

C12H8F2 (190). Ber. C 75,8, H 4,2. Gef. C 75,9, H 4,2.

Dichte-Messung: 0,4843 g Sbst. (geschmolzen): 0,4018 g verdr. Natriumchlorid-Lösung;  $d_{\text{NaCl}}^{25}$ : 1,144.  $d_4^{25}$  1,379.

3,3'-Difluor-diphenyl: Das für die Darstellung von 3,3'-Diamino-diphenyl gebrauchte 3,3'-Dinitro-diphenyl wurde nach P. Jacobson und Mitarbeiter<sup>6)</sup> wie folgt gewonnen:

Die klare Diazoniumchlorid-Lösung aus 46 g *m*-Nitranilin, 80 ccm konz. Salzsäure und 25 g Natriumnitrit wurde in der Kälte mit einer Lösung von 100 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser versetzt und etwa 2 Stdn. der Reaktion überlassen. Das gebildete *m*-Jod-nitro-benzol wurde durch Wasserdampf-Destillation gereinigt; es ergaben sich 57 g weiße Krystallnadeln vom Schmp. 35—36°, entspr. einer Ausbeute von 68%. Diese lieferten beim Schmelzen mit Kupferpulver 8 g 3,3'-Dinitro-diphenyl in gelben Nadeln vom Schmp. 200—200,5° (aus Toluol) in einer Ausbeute von 26%.

Die Reduktion von 12 g 3,3'-Dinitro-diphenyl mit 40 g Zinn und 80 ccm konz. Salzsäure ergab 7 g öliges 3,3'-Diamino-diphenyl in einer Ausbeute von 78%.

Durch Zusatz von 25 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure zu der klaren Tetrazoniumchlorid-Lösung aus 7 g 3,3'-Diamino-diphenyl, 20 ccm Salzsäure und 6 g Natriumnitrit wurden 14,5 g Diphenylen-3,3'-bisazoniumborfluorid in hellbraunen Krystallen vom Zers.-Pkt. 105,5—106° abgeschieden, entspr. 98% Ausbeute.

0,3516 g Sbst.: 30,5 ccm N (18°, 770 mm).

C12H8N4B4F8 (382). Ber. N 14,7. Gef. N 10,3.

Bei der trocknen Zersetzung von 13 g dieses Diazoniumborfluorides destillierten 3,2 g 3,3'-Difluor-diphenyl in die Vorlage über, entspr. einer Ausbeute von 50%. Dieses bildet eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 130° und dem Schmp. 7—8°.

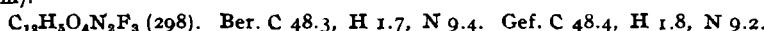
0,1352 g Sbst.: 0,3760 g CO<sub>2</sub>, 0,0543 g H<sub>2</sub>O.

C12H8F2 (190). Ber. C 75,8, H 4,2. Gef. C 75,9, H 4,5.

$d_4^{\text{flüssig}}$  = 1,192. — 0,8409 g Sbst. verdrängten 0,6938 und 0,6958 g NaCl-Lösg.  $d_{\text{NaCl}}^{-14}$ : 1,133.  $d_4^{\text{fest}}$ : 1,372.

2.4.4'-Trifluor-2'.5-dinitro-diphenyl (III): 10 g 2.4.4'-Trifluor-diphenyl (I)<sup>15</sup>) wurden langsam in 50 ccm rauchende Salpetersäure ( $d = 1.50$ ) unter Eiskühlung eingetragen. Beim langsamen Erwärmen der dunkelbraunen Lösung trat bei etwa 60° lebhafte Reaktion und Rotfärbung ein, worauf innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 80–100° erwärmt wurde. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei sich gelbe Krystalle abschieden, die aus Alkohol umkristallisiert, 11 g 2.4.4'-Trifluor-2'.5-dinitro-diphenyl vom Schmp. 105.5–107.5° lieferten, entspr. einer Ausbeute von 77%. Durch weiteres 2-maliges Umkristallisieren wurde der konstante Schmp. 110° erreicht.

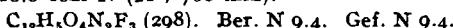
0.1595 g Sbst.: 0.2830 g CO<sub>2</sub>, 0.0251 g H<sub>2</sub>O. — 0.1730 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 753 mm).



2.4.4'-Trifluor-2'.5-dinitro-diphenyl ist leicht löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Alkohol und heißem Ligroin.

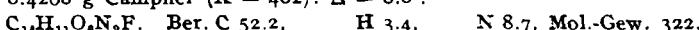
Ein isomeres Dinitroprodukt wurde erhalten, als in eine Lösung von 2 g 2.4.4'-Trifluor-diphenyl in 10 ccm Eisessig unter Eiskühlung langsam und unter dauerndem Röhren 5 ccm rauchende Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) eingetragen wurden. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg-Stehen bei Raum-Temperatur wurde auf Eis gegossen, wobei sich neben etwas harzigem Produkt gelbe Krystallflocken ausschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff den Schmp. 115–116° und nach weiterem Umkristallisieren 118.5° zeigten. Ein Misch-Schmp. mit dem obigen Trifluor-dinitro-diphenyl vom Schmp. 110° ergab 93–95%.

0.1346 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 766 mm).



4'-Fluor-2.4-dimethoxy-2'.5-dinitro-diphenyl (IV): Beim Vermischen einer Lösung von 5.25 g 2.4.4'-Trifluor-2'.5-dinitro-diphenyl in 30 ccm Methylalkohol mit 20 ccm 20-proz. methylalkohol. Kalilauge trat Erwärmung auf. Nach etwa 16-stdg. Kochen unter Rückfluß fiel auf Wasser-Zusatz ein gelber Krystallbrei vom Schmp. 185–187° aus, der in heißem Alkohol sehr schwer löslich war. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurden 3.4 g 4'-Fluor-2.4-dimethoxy-2'.5-dinitro-diphenyl vom konstanten Schmp. 190–191° erhalten, d. h. eine Ausbeute von 60%.

0.1654 g Sbst.: 0.3195 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O. — 4.840 mg Sbst.: 9.315 mg CO<sub>2</sub>, 1.560 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1545 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 767 mm). — Molgew.-Best. nach Rast: 0.0294 g Sbst. in 0.4268 g Campher (K = 402):  $\Delta = 8.8^\circ$ .



Gef., 52.7, 52.5, .. 3.3, 3.6, .. 8.4, .. 315.

2.4.4'-Trifluor-2'.5-diamino-diphenyl: 11 g 2.4.4'-Trifluor-2'.5-dinitro-diphenyl wurden in 70 ccm Alkohol mit 30 g Zinn und 60 ccm konz. Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Tage auf dem Wasserbade reduziert. Nach dem Alkalisch-machen wurden durch Ausäthern 4.25 g (49% Ausbeute) fast weißes 2.4.4'-Trifluor-2'.5-diamino-diphenyl vom Schmp. 94–95° gewonnen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus verd. Alkohol ergab rein weiße Krystallnadeln vom Schmp. 100°.

0.1227 g Sbst.: 0.2719 g CO<sub>2</sub>, 0.0453 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 756 mm).



Aus der klaren Tetrazoniumchlorid-Lösung von 3.25 g 2.4.4'-Trifluor-2'.5-diamino-diphenyl, 6 ccm konz. Salzsäure und 2.5 g Natriumnitrit konnte auf Zusatz von 10 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure kein Tetrazoniumborfluorid ausgeschieden werden.

4.4'-Difluor-6-amino-3.3'-ditoly1 (VIII): Eine Lösung von 8.3 g 4.4'-Difluor-6-nitro-3.3'-ditoly1 (VII)<sup>9)</sup> in 50 ccm Alkohol wurde mit 15 g Zinn und 35 ccm konz. Salzsäure 1 Tag auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurde mit Wasserdampf VIII als hochviscoses Öl vom Sdp.<sub>44</sub> 175–177° übergetrieben. Die Ausbeute betrug 4 g, entspr. 54%. Das salzaure Salz ließ sich aus Chloroform umkristallisieren und war rein weiß. Sein Schmp. wurde bei 210° gefunden (Beginn des Schmelzens: 208°).

0.1177 g Sbst.: 0.2682 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1281 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 761 mm). C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NF<sub>2</sub>, HCl (269.6). Ber. C 62.3, H 5.1, N 5.2. Gef. C 62.2, H 5.5, N 5.3.

4.4'-Trifluor-3.3'-ditoly1 (IX): Die klare Diazoniumchloridlösung aus 3 g VIII, 3 ccm konz. Salzsäure und 1 g Natriumnitrit ergab beim Versetzen mit 5 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure ein bräunliches Öl, das bald zu hellgelben Krystallen von 4.4'-Difluor-3.3'-ditoly1-6-diazoniumborfluorid erstarrte. Nach dem Absaugen, Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen ergaben sich 2.2 g (52% Ausbeute) vom Zers.-Pkt. 93–94°. Die trockne Zersetzung von 3.4 g dieses Salzes verlief ruhig und lieferte flüssiges 4.4'-Trifluor-3.3'-ditoly1, das unter 761 mm bei 274–276° siedete. Das hellgelbe Öl wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und durch Vakuum-Destillation gereinigt: Sdp.<sub>12</sub> 140–141°. So wurden 1.25 g farblos gewonnen, entspr. einer Ausbeute von 52%.

0.0924 g Sbst.: 0.2415 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub> (236). Ber. C 71.2, H 4.7. Gef. C 71.3, H 5.0.

Dinitrierung von 4.4'-Difluor-3.3'-ditoly1 (V): 5 g V<sup>8)</sup> wurden langsam in eine Mischung von 28 ccm konz. (d = 1.40) und 12 ccm rauch. Salpetersäure (d = 1.50) eingetragen und etwa 15 Min. gekocht. Beim Aufgießen der erkalteten Lösung auf Eis schieden sich, neben wenig Öl, gelbe Krystalle vom Schmp. 123–125° (aus Alkohol) ab. Die Ausbeute betrug 4.7 g, entspr. 66%. Ähnliche Produkte wurden auch erhalten durch Nitrierung von V mit heißer Salpetersäure der Dichte 1.40, rauch. Salpetersäure (d = 1.50) in Eisessig in der Wärme oder bei Raum-Temperatur während mindestens 6-stdg. Einwirkungszeit, schließlich auch mit rauchender Salpetersäure (d = 1.50) bei –10°. Die Krystalle wurden aus Alkohol fraktioniert kristallisiert, wobei als erste Ausscheidung gelbe Nadeln von 4.4'-Difluor-6.6'-dinitro-3.3'-ditoly1 (X) erhalten wurden, die nach mehrfachem Umkristallisieren bei 143–143.5° schmolzen.

0.0943 g Sbst.: 0.1896 g CO<sub>2</sub>, 0.0281 g H<sub>2</sub>O. -- 0.0872 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 754 mm). C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (308). Ber. C 54.5, H 3.3, N 9.1. Gef. C 54.8, H 3.3, N 9.2.

Aus der Mutterlauge von X schieden sich, neben den langen Nadeln, kleine kugelige Krystall-Aggregate ab, die durch Auslesen mit der Pinzette von ihnen getrennt wurden und nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp. 154–154.5° zeigten. Sie waren mit X isomer.

0.1181 g Sbst.: 0.2352 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O. -- 0.0427 g Sbst.: 3.4 ccm N (22°, 761 mm). C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (308). Ber. C 54.5, H 3.3, N 9.1. Gef. C 54.3, H 3.7, N 9.2.

4.4'-Difluor-tolazon (XI) aus 4.4'-Difluor-6.6'-dinitro-3.3'-ditoly1 (X): In eine Mischung von 0.25 g X und 13 ccm Methylalkohol wurden unter Kühlung mit Wasser 13 g 4-proz. Natrium-amalgam innerhalb 10 Min. unter gutem Umschütteln eingetragen<sup>20)</sup>. Bei Unterbrechung des Kühlens trat geringe Erwärmung ein. Nach weiteren 40 Min. war die

Reaktion beendet, und über dem Quecksilber stand eine klare, hellgelbe Lösung, aus der beim Abkühlen hell grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 226° auskrystallisierten, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol oder wenig Benzol den Schmp. 228° zeigten. Die Lösung von XI in verd. Salzsäure war intensiv gelb gefärbt; es konnte daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden werden. Auch die aus den methylalkohol. Mutterlaugen durch Wasser-Zusatz ausgeschiedenen Anteile waren identisch mit den Kry stallen. Im ganzen wurden etwa 0.15 g erhalten.

4.930 mg Sbst.: 12.360 mg CO<sub>2</sub>, 1.880 mg H<sub>2</sub>O. -- 3.315 mg Sbst.: 0.324 ccm N (22°, 757 mm).

(XI) C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>F<sub>8</sub> (244). Ber. C 68.9, H 4.1, N 11.5.

(Diamin) C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (248). Ber. C 67.8, H 5.6, N 11.3.

Gef., 68.4, .. 4.3, .. 11.3.

Beim Versuch, 4,4'-Difluor-2,3'-dinitro-diphenyl<sup>21)</sup> in gleicher Weise zu reduzieren, färbte sich die methylalkohol. Lösung unter Selbsterwärmung rotbraun bis dunkel, entsprechend dem Verlauf der oben beschriebenen Darstellung von IV.

4-Fluor-3-toluylsäure aus 4,4'-Difluor-3,3'-ditoly1 (V): Zu einer Lösung von 2 g V in 35 ccm Eisessig wurden langsam 10 g Chromsäure und etwas Vanadinpentoxyd<sup>22)</sup> hinzugefügt; die Mischung wurde 2 Stdn. über freier Flamme unter Rückfluß gekocht. Durch Aufgießen der grünen Oxydations-Lösung auf Eis wurden, neben wenig unverändertem Ausgangsmaterial, 0.35 g 4-Fluor-3-toluylsäure vom Schmp. 164—165° in schmalen, schillernden Schuppen erhalten, die nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp. 165° zeigten. Die Ausbeute betrug 25%.

0.1207 g Sbst.: 0.2757 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>F (154). Ber. C 62.3, H 4.6. Gef. C 62.3, H 4.9.

Hrn. Prof. Skita danken wir wiederum für Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel. Auch die I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Leverkusen) stellte uns bereitwilligst Ausgangsmaterial zur Verfügung, für das ebenfalls hier gedankt sei.

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

#### 147. Erwin Chargaff: Über höhere Fettsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette.

[Aus d. Hygien. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 30. März 1932.)

Die vorliegende Arbeit nimmt ihren Ausgang von einigen Tatsachen, welche anlässlich der Untersuchung der Fette und fett-ähnlichen Verbindungen gewisser pathogener Bakterien, insbesondere der Tuberkelbakterien, von R. J. Anderson und Mitarbeitern<sup>1)</sup> aufgefunden wurden. Diese Bakterien-Lipoide — nur zum geringsten Teil echte Glyceride — sind der Hauptsache nach Ester von höheren Fettsäuren mit Kohlehydraten und hochmolekularen Alkoholen. Als Fettsäuren treten dabei, neben den auch sonst in natürlichen Fetten vorkommenden normalen Säuren, einige bisher noch nicht beobachtete höhermolekulare, gesättigte flüssige Fettsäuren auf,

<sup>1)</sup> vergl. die Übersicht bei E. Chargaff, Naturwiss. 19, 202 [1931].