

Nach dem Umkristallisieren aus rektifiziertem Spiritus schied sich Anisyl-[diphenyl-methyl]-keton (1.7 g) in Prismen ab, die bei 130–131° schmolzen. Ein Gemisch dieser Verbindung mit dem aus dem *racem.* Amino-alkohol erhaltenen Keton ergab keine Schmelzpunkts-Depression. Bei der polarimetrischen Untersuchung in Aceton erwies sich die Verbindung als optisch inaktiv. Aus der Mutterlauge wurden Nadeln (0.1 g) erhalten, die in Äthylalkohol schwach rechtsdrehend waren:

$$l = 1, c = 0.79, \alpha_D + 0.18^{\circ}.$$

Durch Hinzufügen von 3 Tropfen alkohol. Kalis zu dieser Lösung sank die Drehung nach 50 Min. auf $\alpha_D + 0.07^{\circ}$, und nach 100 Min. war die Racemisation vollständig. Aus dieser Lösung wurde eine winzige Menge *racem.* Anisyl-desoxybenzoin isoliert. Dieses schmolz bei 87–88°, und der Schmp. wurde durch Vermischen mit dem Keton, das durch Einwirkung von Salzsäure auf den *racem.* Amino-alkohol erhalten worden war, nicht heruntergedrückt.

Einwirkung von Salzsäure: 1 g *d*-Amino-alkohol wurde unter Rückfluß 30 Min. mit verd. Salzsäure, der soviel Alkohol zugesetzt war, daß die Verbindung in Lösung ging, erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich Nadeln ab (0.7 g); diese schmolzen bei 87–88°, zeigten in Aceton keine optische Aktivität ($l = 1, c = 2.008$) und bestanden aus *racem.* Anisyl-desoxybenzoin.

Wir möchten dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen für die bei der Ausführung dieser Untersuchung gewährte Unterstützung.

285. Günther Schiemann: Über aromatische Fluorverbindungen, III.: Nitrierung der Fluor-toluole.

(Eingegangen am 6. Mai 1929.)

Die Nitrierung von Fluor-benzol, wie auch von Substitutionsprodukten des Fluor-benzols ist bereits recht oft versucht worden. Überhaupt ist die Nitrierung die fast allein bearbeitete Substitutionsreaktion. Dies hat einmal darin seinen Grund, daß man über die „dirigierende Kraft“ des Fluors je nach den erhaltenen Nitroprodukten bestimmte Aussagen machen kann. Vor allem aber führt über Nitrostoffe, die durch Reduktion in die entsprechenden Fluor-amino-Verbindungen überführbar sind, der Weg zu difluorierten Verbindungen. Auch die Darstellung von Verbindungen, die mehr als zwei Fluoratome am aromatischen Kern enthalten, wird so gelingen. Um die „orientierende Wirkung“ des Fluors mit derjenigen des Methyls vergleichen zu können¹⁾, interessierte nun die Nitrierung der Fluor-toluole. Gleichzeitig wurde durch sie die Gewinnung fluorierter Toluidine vorbereitet, die Ausgangsmaterial für höher fluorierte Toluole einerseits, für Difluor-benzaldehyde und -benzoësäuren und deren Derivate andererseits sind.

¹⁾ vergl. hierzu A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern (1910), S. 461ff.

Die Darstellung der Fluor-toluole ist wie die anderer aromatischer Fluorverbindungen durch das Borfluorid-Verfahren²⁾ erleichtert worden. Schon in der I. Mitteilung ist die Darstellung von *p*-Fluor-toluol beschrieben worden. Die *o*- und *m*-Verbindungen wurden in gleicher Weise in guter Ausbeute erhalten.

Die Fluor-toluole zu nitrieren, versuchte schon vor 15 Jahren J. H. Slothouwer³⁾; aber er erhielt aus *p*-Fluor-toluol, neben Nitro-kresolen und Essigsäure, nur sehr kleine Mengen von 4-Fluor-3-nitro-toluol vom Schmp. 27° und Sdp.₈₅ $134-135^{\circ}$ bzw. $138-139^{\circ}$. Die Nitrierung der anderen Fluor-toluole soll ein entsprechendes Ergebnis gehabt haben.

Es zeigte sich nun in Bestätigung der Literatur-Angaben, daß man mit verd. Salpetersäure in erster Linie Oxydation der Methylgruppe erreicht, so daß wie mit Permanganat die Fluor-benzoësäuren neben wenig Fluor-benzaldehyden erhalten werden. Wurde, um Oxydation zu vermeiden, unter milden Bedingungen verd. Salpetersäure zur Einwirkung gebracht, so trat gar keine Reaktion ein, und die Fluor-toluole wurden unverändert zurückgewonnen. Mit mäßig konz. Salpetersäure wurden ähnliche Erfahrungen, auch bei Gegenwart von Essigsäure, gemacht.

Eine einfache Überlegung über die Substitutions-Möglichkeiten bei Anwesenheit zweier Substituenten, die beide nach *p*- und *o*- dirigieren, ergibt nun, daß bei *p*-Fluor-toluol die Bedingungen für einen neu eintretenden Substituenten am ungünstigsten liegen. Dagegen sind im *m*-Fluor-toluol Stellung 2, 4 und 6 zu beiden schon vorhandenen Substituenten *o*- oder *p*-, während Stellung 5 als zu beiden *m*- ausscheidet. Obwohl also aus diesen theoretischen Gründen durch wahrscheinliches Entstehen dreier isomerer 3-Fluor-nitro-toluole die Untersuchung der Nitrierung von *m*-Fluor-toluol langwieriger war, konnte doch erwartet werden, daß gerade bei diesem Fluor-toluol am leichtesten die Bedingungen einer glatten Mononitrierung (unter Erhalt des Fluors am Kern) gefunden werden würden.

Tatsächlich konnte *m*-Fluor-toluol bei sehr guter Kühlung und ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels mit rauchender Salpetersäure in 94% Ausbeute mononitriert werden. Ebenso wurde *o*-Fluor-toluol unter fast den gleichen Versuchsbedingungen nitriert. Aber aus *p*-Fluor-toluol bildete sich neben Fluor-nitro-toluol auch bei Tiefkühlung (-60° Anfangs-Temperatur) stets 2,6-Dinitro-*p*-kresol, und je höher die Temperatur war, desto weniger von der Fluor-nitro-verbindung. Um nun die Kresol-Bildung möglichst hintanzuhalten, mußte darauf verzichtet werden, die angewandte Menge *p*-Fluor-toluol vollständig zu nitrieren, so daß das Nitrierungsprodukt stets unverändertes Ausgangsmaterial enthielt, das aber bei der ersten Destillation leicht als Vorlauf abgetrennt werden konnte. Unter den Bedingungen, die beim *m*-Fluor-toluol 94% Mononitro-verbindung ergaben, lieferte *p*-Fluor-toluol nur 7% Fluor-nitro-toluol; unter Tiefkühlung und beim Nitrieren kleiner Mengen konnte die Ausbeute immerhin auf nahezu 30% gesteigert werden, aber die Bildung von Dinitro-kresol war nicht ganz zu verhindern. Das aus *p*-Fluor-toluol erhaltene Fluor-nitro-toluol vom Sdp.₇₆₆ 231° , Sdp.₉ $104,2^{\circ}$ (korrig.) und Schmp. $+2^{\circ}$ ist höchst-wahrscheinlich 4-Fluor-3-nitro-toluol, da das gebildete Dinitro-kresol seine Nitrogruppen in *o*-Stellung zum Hydroxyl enthält. Es stellt, wie die

²⁾ I. Mitteil.: G. Balz und G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927].

³⁾ J. H. Slothouwer, Chem. Weekblad **11**, 956 (C. **1914**, II 1431); Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 333 (C. **1914**, II 1431).

anderen flüssigen Fluor-nitro-toluole, eine gelbe, etwas viscose Flüssigkeit von typisch süßem Geschmack und nitro-benzol-ähnlichem Geruch dar. Es ist frei von Isomeren. Slothouwer³⁾ hat wohl ein kresol-haltiges Präparat als 4-Fluor-3-nitro-toluol angesprochen.

Wahrscheinlich sind infolge der *o*-Stellung des Fluors und *m*-Stellung der Nitrogruppe in diesem primär gebildeten Fluor-nitro-toluol die Bedingungen zum Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in Stellung 5 viel günstiger als die Voraussetzungen dafür, daß in das gesamte angewandte *p*-Fluor-toluol eine Nitrogruppe in 2 oder 3 eintritt. Daß bei Gegenwart zweier Nitrogruppen außer dem Methyl das Fluor durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, ist nicht sehr erstaunlich, zumal F. Swarts⁴⁾ auch Tri-nitro-resorcins erhielt, als er aus *m*-Fluor-phenol Fluor-pikrinsäure darstellen wollte.

Nach diesen Erfahrungen scheint es allerdings bemerkenswert, daß von H. H. Hodgson und J. Nixon⁵⁾ 3-Fluor-2,4-dinitro-phenol gewonnen werden konnte, anstatt des zu erwartenden 2,4-Dinitro-resorcins. Fluor zwischen zwei Nitrogruppen scheint sich also unter gewissen Bedingungen durchaus zu halten; demnächst werden wir hierüber weiteres berichten. Maßgebend für die Abspaltung muß wohl das Zusammenwirken der beiden benachbarten Nitrogruppen und des *p*-ständigen Methyls sein.

Nachdem die Mononitrierung des *m*-Fluor-toluols gelungen war, mußte viel Sorgfalt auf die Trennung der nebeneinander entstandenen Isomeren verwendet werden. Der gleich bei der ersten Destillation als schön krystallisierender Rückstand erhaltene Anteil erwies sich nach Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol als 3-Fluor-4-nitro-toluol. Seine Menge konnte aus den Rückständen weiterer Destillationen noch vermehrt werden und betrug etwa 7.5% des gesamten Nitroproduktes, d. h. es war in etwa 7% Ausbeute aus *m*-Fluor-toluol entstanden. Der Schmp. wurde zu 53.4° (korrig.) ermittelt; wegen der guten Krystallisationsfähigkeit wurde es zur krystallographischen Prüfung gegeben, die Hr. Dr. W. Faber freundlichst vornahm. Aus dem hohen Schmelzpunkt und dessen Ähnlichkeit mit dem vom *p*-Nitro-toluol (57°) wurde auf die Stellung 4 der Nitrogruppe geschlossen; bewiesen wurde diese Stellung dadurch, daß durch Verkochen mit methylalkoholischem Kali leicht 3-Methoxy-4-nitro-toluol (3-Methyl-6-nitro-anisol) vom Schmp. 60–61° entstand.

Aus dem flüssigen Anteil des Nitrierungsproduktes von *m*-Fluor-toluol konnten durch oftmals wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck in Verbindung mit fraktioniertem Ausfrieren der Destillate noch 2 Isomere dargestellt werden. Bei ihrer Trennung konnte als Kriterium für die Reinheit der Endprodukte gelten, daß der tiefst siedende Stoff auch den tiefsten Schmelzpunkt hatte. Als Hauptprodukt wurde in 83% Ausbeute (ber. auf Fluor-toluol) 3-Fluor-6-nitro-toluol vom Schmp. 27–28° und Sdp.₁₀ 97–98° erhalten. Die Stellung seiner Nitrogruppe konnte durch Verkochen mit methylalkoholischem Kali ermittelt werden. Um das hierbei entstandene 3-Methoxy-6-nitro-toluol (3-Methyl-4-nitro-anisol) vom Schmp. 52° sicher zu identifizieren, wurde es oxydiert und ergab 3-Methoxy-6-nitro-benzoësäure vom Schmp. 132–133° und den Eigenschaften, die sich für diese Säure in der Literatur⁶⁾ fanden. In viel geringerer Menge

⁴⁾ F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences **1913**, 241 (C. **1913**, II 761).

⁵⁾ H. H. Hodgson und J. Nixon, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1879/82 (C. **1928**, II 1324).

⁶⁾ A. Rieche, B. **22**, 2354 [1889], Beilstein, Bd. X, 146–147.

(3.5%, ber. auf Fluor-toluol) wurde aus den Vorläufen der Vakuum-Destillationen ein Fluor-nitro-toluol vom Schmp. 17.5—18° und Sdp.₁₂ 92.4—92.8° (korrig.) abgetrennt. Diesem kommt wohl die Formel eines 3-Fluor-2-nitro-toluols zu; denn die Entstehung von 3-Fluor-5-nitro-toluol ist sehr unwahrscheinlich, da es die Nitrogruppe in Metastellung sowohl zum Methyl wie zum Fluor hätte.

Aus dem in größerer Menge erhaltenen 3-Fluor-6-nitro-toluol wurde durch Reduktion das erste Fluor-toluidin dargestellt. Dieses 4-Fluor-1,2-toluidin siedet bei 94° (16 mm) bzw. 97° (20 mm). Die allen flüssigen Toluidinen eigentümliche Rotfärbung am Licht oder in der Wärme erfolgte hier besonders schnell. Das schön krystallisierende Pikrat dieser Base vom Schmp. 199° wurde analysiert, der Schmp. der Benzoylverbindung zu 166°, der der *p*-Nitro-benzoyl-Verbindung zu 168° ermittelt. Das 4-Fluor-1,2-toluidin ließ sich nun nach Diazotierung in konz. salzsaurer Lösung dem Borfluorid-Verfahren unterwerfen; es bildete ein weißes, beständiges 4-Fluor-2-methyl-phenyl-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 114—115°, bei dessen ruhig verlaufender Zersetzung 2,5-Difluor-toluol erhalten wurde. Dieses ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von toluol-ähnlichem, etwas stechendem Geruch, dem Sdp.₇₅ 117° und dem Schmp. —35°.

Die beim *m*-Fluor-toluol erprobte Nitrierungsmethode führte auch beim *o*-Fluor-toluol in guter Ausbeute (85% d. Th.) zur Mononitrierung, ohne daß Fluor austrat oder eine Oxydation überwog. Wiederum konnten durch sorgfältige Fraktionierung in der oben geschilderten Weise 2 Isomere getrennt werden. Als Hauptprodukt entstand (in 72% Ausbeute, ber. auf Fluor-toluol) 2-Fluor-5-nitro-toluol vom Schmp. 41—41.5° (korrig.) und Sdp.₁₃ 99.4° (korrig.), das durch Verkochen mit methylalkoholischem Kali in 2-Methoxy-5-nitro-toluol (2-Methyl-4-nitro-anisol) vom Schmp. 62 bis 63° übergeführt werden konnte. Dieses ergab bei der Oxydation 2-Methoxy-5-nitro-benzoësäure vom Schmp. 150°, wie sie G. P. Gibson⁷⁾ erhielt. In viel geringerer Menge (14%, ber. auf Fluor-toluol) entstand ein isomeres Fluor-nitro-toluol, das wohl 2-Fluor-6-nitro-toluol ist, da seine Konstanten nahe bei denen des *o*-Nitro-toluols liegen: Schmp. —2°, Sdp.₁₁ 97—97.2° (korrig.). Dieses Isomere hatten schon J. van Loon und V. Meyer⁸⁾ in Händen, die es als gelbes Öl vom Sdp. 218° beschrieben.

Nachdem so die Mononitrierung aller 3 Fluor-toluole gelungen ist und die Anwendbarkeit des Borfluorid-Verfahrens beim 2,5-Difluor-toluol gezeigt werden konnte, steht der Bereitung beliebiger Difluor-toluole nichts im Wege. Ferner läßt sich über die „orientierende Wirkung“ des aromatisch gebundenen Fluors zweierlei sagen: In überwiegendem Maße dirigiert Fluor die eintretende Nitrogruppe in die *para*-Stellung, und seine Direktionskraft ist der des Methyls deutlich überlegen.

Alle sechs erhaltenen Fluor-nitro-toluole und das Mengenverhältnis, in dem sie entstanden, bestätigen diese beiden Folgerungen. Besonders lassen sie sich aus dem Ergebnis der Nitrierung von *m*-Fluor-toluol ableiten. Als Hauptprodukt entstand hier die Verbindung, die ihre Nitrogruppe in *p*-Stellung zum Fluor, in *o*-Stellung zum Methyl enthält (CH_3FNO_2 ; 1, 3, 6). Den 88%, die dieses Hauptprodukt vom gesamten Nitrierungsprodukt ausmachte, stehen 7.5% desjenigen Stoffes gegenüber, der

⁷⁾ G. P. Gibson, Journ. chem. Soc. London **127**, 42 ff. (C. 1925, I 1491).

⁸⁾ J. van Loon, V. Meyer, B. **29**, 841 [1896].

seine Nitrogruppe in *p*-Stellung zum Methyl und in *o*-Stellung zum Fluor trägt (CH_3 , F, NO_2 ; 1, 3, 4), und nur 4.5 % der Verbindung, deren Nitrogruppe *o*-ständig zu beiden ist (CH_3 , F, NO_2 ; 1, 3, 2). Es kann angenommen werden, daß sich nichts von demjenigen Isomeren gebildet hat, dessen Nitrogruppe sich in *m*-Stellung zum Fluor und zum Methyl befinden würde.

Das Hauptprodukt der Nitrierung von *o*-Fluor-toluol, dessen Menge über 80 % des gesamten Nitrierungsproduktes ausmachte, erwies sich gleichfalls als dasjenige, in dem die Nitrogruppe *p*-ständig zum Fluor ist; es ist bemerkenswert, daß diese Stellung gleichzeitig *m*- zum Methyl ist (CH_3 , F, NO_2 ; 1, 2, 5). Die Konstitution des zweiten Produktes aus *o*-Fluor-toluol kann noch nicht als völlig sichergestellt gelten.

Auch wenn die nach *o*- dirigierenden Kräfte entscheidend sind, weil die *p*-Stellung besetzt ist, so überwiegt der Einfluß des Fluors über den der Methylgruppe; denn aus *p*-Fluor-toluol entsteht, nach dem erhaltenen Dinitro-kresol zu schließen, dasjenige Fluor-nitro-toluol, das die Nitrogruppe in *o*-Stellung zum Fluor enthält (CH_3 , F, NO_2 ; 1, 4, 3).

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung der Fluor-toluole.

Als Beispiel sei die Darstellung von *m*-Fluor-toluol näher beschrieben. Über die *p*-Verbindung wurde bereits kurz berichtet⁹⁾.

Zum *o*-Fluor-toluol sei hervorgehoben, daß es weniger haltbar ist als die Isomeren und nach einiger Zeit Flußsäure abspaltet. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck trat ebenfalls beträchtliche Zersetzung ein; seine Reinigung erfolgte daher durch Vakuum-Destillation: Sdp.₂₆ 30°, Sdp.₁₇ 19°, Sdp.₁₈₋₁₉ 20°. Die Ausbeuten bei Herstellung der *o*-Verbindung entsprachen fast genau denen beim *m*-Fluor-toluol: 50 g *o*-Toluidin vom Sdp.₁₀ 89—90° ergaben 70 g trocknes *o*-Tolyl-diazoniumborfluorid (entspr. 72%) und diese knapp 34 g rohes *o*-Fluor-toluol (entspr. 90%, ber. auf Diazoniumsalz).

0.2040 g Sbst. (Zers.-Pkt. 106°): 22.9 ccm N (19°, 755 mm)¹⁰⁾.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ (206). Ber. N 13.6. Gef. N 13.04.

m-Fluor-toluol.

50 g *m*-Fluor-toluidin (Sdp.₁₂ 88°) wurden in konz. salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit-Lösung diazotiert; auf Zusatz von 115 ccm kalter 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure¹¹⁾ entstand ein steifer Brei, der nach kurzem Stehen abgesaugt und mit wenig verdünnter Borfluorwasserstoffsäure, sowie mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. So wurden 76 g (Vakuum-exsiccator-trocknes) *m*-Tolyl-diazoniumborfluorid rein weiß vom Zers.-Pkt. 108° erhalten, entsprechend 79% Ausbeute.

0.2325 g Sbst.: 26.3 ccm N (21°, 755 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ (206). Ber. N 13.6. Gef. N 13.1.

Bei größerem Diazotieransatz war die Ausbeute regelmäßig etwas schlechter, ohne daß dafür ein Grund angegeben werden kann. Als Zers.Pkt. der *m*-Verbindung wurden bei Proben verschiedener Darstellungen 102—103°, 104°, meist jedoch 108° gefunden.

⁹⁾ I. Mitteil.: B. 60, 1188 [1927].

¹⁰⁾ Die von E. Wilke-Dörfert und G. Balz, B. 60, 116 [1927], beschriebene Methode wurde von R. Pillarsky verbessert; vergl. Mitteil. V.

¹¹⁾ vergl. B. 60, 1187, Ann. 8 [1927].

Die trockne Zersetzung des Diazoniumsalzes verlief besonders glatt. Eine eisgekühlte Vorlage hinter Schlängenkühler genügte. Die Hauptmenge *m*-Fluor-toluol ging erst über, wenn der Kolbeninhalt flüssig geworden war. Die Zersetzung von 86 g Salz dauerte 55 Min. und lieferte 40 g Rohprodukt, das farblos und nach kurzem Stehen über festem Natriumcarbonat wasserklar war. Sdp.₇₅₈ 114—115⁰¹²⁾. Ausbeute: 87%, berechnet auf Diazoniumsalz. Die Zersetzung in kleinerem Maßstabe lieferte noch etwas höhere Ausbeuten.

Nitrierung von *m*- und *o*-Fluor-toluol.

40 g *m*-Fluor-toluol wurden auf —15⁰ abgekühlt und unter gutem Umschütteln mit 44 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.51$) versetzt; bei jedem zufließenden Tropfen trat Reaktion ein, die eine Temperatursteigerung zur Folge hatte. Die Zugabe der Säure wurde so geregelt, daß anfangs die Temperatur zwischen —5⁰ und —10⁰, dann zwischen —5⁰ und 0⁰ betrug, während sie bei den letzten Tropfen auf +20⁰ stieg. Das Zutropfen der Säure erforderte 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. Darauf wurde unter anfänglicher Kühlung durch Eiswasser etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stde. stehengelassen, bis die nun aus 2 Schichten bestehende Mischung Raum-Temperatur angenommen hatte; darauf wurde 1 $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade auf 55⁰ erwärmt, wobei Verfärbung nach rotbraun eintrat. Unterblieb dieses Erwärmen, so enthielt das Endprodukt viel nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Durch Aufgießen auf Eis, Abtrennen, Waschen mit Wasser, 2-n. Natronlauge und wieder Wasser wurden nach etwa 5-stdg. Stehenlassen über Calciumchlorid 53.5 g klares, hellgelbes Rohprodukt (94% Ausbeute) erhalten, die der mehrmaligen fraktionierten Destillation unter verminderter Druck unterworfen wurden.

Zur Orientierung wurde ein Rohprodukt (Gemisch von isomeren Nitroprodukten) vom Sdp.₇₆₆ 215—217⁰, das in Eis erstarrte und bei +17⁰ schmolz, analysiert, wobei es sich als Mononitroprodukt erwies:

0.1198 g Sbst.: 9.4 ccm N (21⁰, 766 mm).

C₇H₆O₂NF (155). Ber. N 9.05. Gef. N 9.18.

60 g *o*-Fluor-toluol wurden im Laufe von 2 Stdn. in gleicher Weise mit 66 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.51$) in Eis-Kochsalz-Mischung bei —10⁰ bis —15⁰, mitunter +15⁰, versetzt; nach 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. wurde die Mischung 1 $\frac{1}{2}$ Stde. auf +55⁰ erwärmt, wobei etwas Stickoxyd-Entwicklung auftrat. Trotzdem enthielt das Rohprodukt, das wie die *m*-Verbindung gereinigt wurde, noch beträchtliche Mengen, nämlich 15 g, *o*-Fluor-toluol (Vorlauf bei der ersten Destillation). Danach entsprachen die erhaltenen 54 g Nitroprodukt vom Sdp.₇₆₆ 217—225⁰ und Schmp. +22⁰ (Therm. in d. Schmelze) einer Ausbeute von etwa 85%, berechnet auf verbrauchtes Fluortoluol.

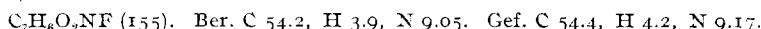
4-Fluor-3-nitro-toluol.

In 20 g *p*-Fluor-toluol, die auf —12⁰ abgekühlt wurden, tropften sehr langsam 10 ccm rauchende Salpetersäure ($d = 1.51$), wobei jeder Tropfen starkes Knattern und intensive Dunkelfärbung hervorrief. Ein einziges Mal stieg die Temperatur auf +12⁰, sonst wurde sie zwischen —10⁰ und —15⁰

¹²⁾ Literatur über *m*-Fluor-toluol s. Slothouwer a. a. O., sowie O. R. Quayle und E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2357 (C. 1926, I 382); Sdp. 116⁰. Beilstein, V, 290: Sdp. 115—116⁰.

gehalten. Nach dem Zulaufen der Säure blieb die Mischung 38 Stdn. stehen, während dauernd weiter gekühlt wurde, so daß die Temperatur höchstens $+4^{\circ}$, meistens beträchtlich weniger betrug. Darauf wurde von den inzwischen ausgeschiedenen gelben Krystallen Dinitro-kresol (s. unten) abgesaugt, das aus 2 Schichten bestehende Filtrat auf Eis gegossen, das Abgetrennte sorgfältig mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Dabei wurden als Vorlauf 5 g Fluor-toluol zurückgewonnen, als Rückstand noch etwas Dinitro-kresol und als hellgelbes Destillat vom Sdp.₇₆₆ 231 $^{\circ}$ knapp 2 g 4-Fluor-3-nitro-toluol erhalten (Ausbeute etwa 7%, berechnet auf verbrauchtes Fluor-toluol). Siedepunkt des reinen 4-Fluor-3-nitro-toluols bei 9 mm: 104.2 $^{\circ}$ (korrig.). Es erstarre erst nach starker Unterkühlung im Kohlensäure-Schnee und schmolz dann beim langsamen Erwärmen zwischen $+1^{\circ}$ und $+2^{\circ}$.

0.1088 g Sbst.: 0.2173 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.0934 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 760 mm).



Aus 10 g *p*-Fluor-toluol, die in Kohlensäure-Schnee (mit Spiritus, Temperatur -40° bis -60°) tiefgekühlt wurden, und 5.5 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.51$) wurden nach 20-stdg. Einwirkungszeit in der Kälte und $1\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen bei Raumtemperatur, neben wenig Dinitro-kresol und 7 g Ausgangsmaterial, 1.2 g 4-Fluor-3-nitro-toluol vom Sdp.₈₋₁₀ 104—105 $^{\circ}$ erhalten, d. h. eine Ausbeute von 28%, berechnet auf verbrauchtes Fluor-toluol. Eine Wiederholung, bei der die Nachwirkungszeit etwa vervierfacht wurde, ergab nur Dinitro-kresol.

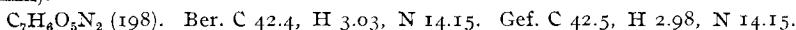
2.6-Dinitro-4-methyl-phenol.

Dieses Dinitro-kresol wurde neben unverbrauchtem *p*-Fluor-toluol als einziges Nitrierungsprodukt auch erhalten, als 10 g *p*-Fluor-toluol mit 4.5 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.51$) in Eis-Mischung behandelt und das Gemisch (nach 3-stdg. Stehen bei -10°) aufgearbeitet wurde.

Die bei den verschiedenen Nitrierungen als gelbe Krystalle erhaltenen Kresol-Produkte waren nach ihren Misch-Schmelzpunkten untereinander identisch. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, Petroläther oder besser Tetrachlorkohlenstoff betrug der Schmp. 81 $^{\circ}$.

Die Analyse zeigte das Vorliegen von Dinitro-kresol (fluor-frei):

0.1157 g Sbst.: 0.1805 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 12.7 ccm N (21°, 758 mm).



Mit Natronlauge oder Ammoniak trat intensive Rotfärbung ein; aus der roten alkalischen Lösung krystallisierten rote Nadeln des Phenolates; beim Ansäuern entstand wieder eine intensiv gelbe Lösung, aus der gelbe Nadeln des Ausgangs-Kresols krystallisierten. Schmp. und Misch-Schmp. 80—81 $^{\circ}$. Hiernach lag 2.6-Dinitro-*p*-kresol¹³⁾ vor.

Trennung der isomeren *m*-Fluor-nitro-toluole.

Das Rohprodukt von mononitriertem *m*-Fluor-toluol wurde durch oft wiederholte fraktionierte Destillation unter verminderter Druck in seine isomeren Bestandteile zerlegt. Dabei waren die erhaltenen Siedepunkte um so niedriger, je öfter destilliert worden war. Dementsprechend stiegen

¹³⁾ Beilstein, VI, 414—415: Schmp. 80.5°.

die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen an. Schließlich wurden nach Abscheidung des höchstschmelzenden Anteils Fraktionen, die etwa innerhalb zweier Grade übergegangen waren, nach längerem Stehen bei Raum-Temperatur oder etwas kälter, wenn sich Krystalle ausgeschieden hatten, durch Absaugen getrennt und fester und flüssig gebliebener Anteil erneut fraktioniert.

Natürlich waren diese oft wiederholten Operationen mit etwas Substanzverlust verknüpft, so daß von den 53.5 g rohem Mononitroprodukt in den Endfraktionen schließlich 8.5 g fehlten. Die im folgenden angegebenen Gramm-Mengen sind ermittelt durch Auswägen der Fraktionen und Umrechnen auf verlustloses Arbeiten unter der Voraussetzung, daß die Verluste sich prozentual gleichmäßig auf die einzelnen Verbindungen verteilt haben.

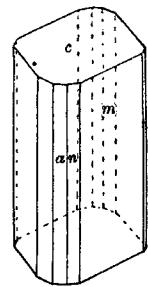


Fig. I.
Krystallbild
des 3-Fluor-4-nitro-
toluols.

3-Fluor-4-nitro-toluol.

Nach den ersten Destillationen von Rohmaterial verblieb stets ein Rückstand, der krystallin erstarrte. Aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 53.2° (korrig.). Aus 40 g *m*-Fluor-toluol wurden 4 g dieses 3-Fluor-4-nitro-toluols erhalten, d. h. es war in 7.2% Ausbeute entstanden und bildete 7.5% des gesamten Mononitroproduktes.

0.1330 g Sbst.: 0.2648 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1653 g Sbst.: 13.2 ccm N (28°, 767 mm).

C₇H₆O₂NF (155). Ber. C 54.2, H 3.9, N 9.05. Gef. C 54.4, H 4.1, N 9.14.

Über die Krystallform berichtete Hr. Dr. W. Faber folgendes: 3-Fluor-4-nitro-toluol, umkrystallisiert aus Alkohol. Die Krystalle sind meist langprismatisch nach der *c*-Achse ausgebildet. Krystalsystem: Monoklin, wahrscheinlich holoedrisch.

In Richtung der *c*-Achse ist häufig eine treppenförmige Wachstumsform vorhanden, so daß die Fläche *c*(001) trichterförmig vertieft ist. Außer dieser Fläche *c* konnte keine Kopffläche beobachtet werden, so daß das Achsenverhältnis *c*:*b* nicht bestimmt werden konnte.

Beobachtete Flächen: *m*(110) groß, stets vorhanden; *n*(210) klein, selten vorhanden; *a*(100) zurücktretend, stets vorhanden; *b*(010) klein, selten vorhanden; *c*(001) beherrscht immer die Enden.

Winkelwerte:

(110): (1̄10) = 79° 22'; ber.: —	
(110): (210) = 17° 33'; ber.: 17° 9'	
(210): (100) = 21° 45'; ber.: 22° 32'	
(110): (010) = 50° 30'; ber.: 50° 49'	

Die Größe der einzelnen Winkel schwankt, auch sind die Reflexe häufig undeutlich, besonders die der (210)-Flächen.

Aus den Winkeln ergibt sich: *a*:*b* = 0.994; $\Delta\beta = 123^\circ 26'$. Die Ebene der optischen Achse ist parallel (010); in Luft sieht man beide Achsen auf (001) austreten.

Die hier für 3-Fluor-4-nitro-toluol mitgeteilten krystallographischen Werte ähneln denen von 2,4-Dinitro-toluol:

Entsprechende Winkelwerte sind z. B.: (110):(1̄10) und (001):(100).

3-Fluor-4-nitro-toluol:	79° 22'	56° 54'
2,4-Dinitro-toluol ¹⁴⁾ :	81° 8'	54° 25'

¹⁴⁾ Groth, IV. Teil, 363; hier ist die (001) entspr. Fläche mit (101) bezeichnet. Bodewig, Ztschr. Krystallogr. 3, 388 [1879]; Heydrich, ebenda 48, 266 [1911].

3-Methoxy-4-nitro-toluol (3-Methyl-6-nitro-anisol) ¹⁵⁾.

Eine Probe 3-Fluor-4-nitro-toluol wurde in 1 ccm Methylalkohol gelöst und mit etwas methylalkoholischer Kalilauge im Reagensglase $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Es trat bald Rotfärbung ein, und aus der abgekühlten Lösung kamen hellbraune Krystalle des 3-Methoxy-4-nitro-toluols vom Schmp. 57–58°, die nach Umkristallisieren aus 2 Tropfen Methylalkohol scharf bei 60–61° schmolzen, wie die Literatur angibt.

3-Fluor-2-nitro-toluol.

Die durch Abtrennen des 3-Fluor-4-nitro-toluols erhaltenen Fraktionen mononitrierten *m*-Fluor-toluols ergaben als tiefstsiedenden Bestandteil eine bei Raum-Temperatur flüssig bleibende Verbindung vom Sdp.₁₂ 92,4–92,8°, Sdp.₁₁ 92,2–92,6° (korrig.), deren Schmp. im Capillarröhrchen zu 17,5–18° festgestellt wurde. Da das unten beschriebene Isomere als 3-Fluor-6-nitro-toluol identifiziert wurde, liegt hier wohl 3-Fluor-2-nitro-toluol vor. 2,2 g aus 40 g *m*-Toluol entsprechen 3,9% Ausbeute und etwa 4,5% des gesamten Nitroproduktes.

0,1888 g Sbst.: 0,3731 g CO₂, 0,0677 g H₂O. — 0,1523 g Sbst.: 12,0 ccm N (22°, 765 mm).

C₇H₆O₂NF (155). Ber. C 54,2, H 3,9, N 9,05. Gef. C 54,0, H 3,9, N 9,2.

3-Fluor-6-nitro-toluol.

Als Hauptprodukt der Nitrierung von *m*-Fluor-toluol wurden nach etwa 15-maliger fraktionierter Destillation unter vermindertem Druck und öfterem Abscheiden der bei 18° krystallin erstarrten Anteile 47 g 3-Fluor-6-nitro-toluol vom Sdp.₁₀ 97–98° und dem Schmp. 27–28°, entsprechend einer Ausbeute von 83% (aus 40 g *m*-Fluor-toluol) und etwa 88% des Nitrierungsproduktes, erhalten. Diese Verbindung besteht aus fast weißen Krystallen und war durch Vakuum-Destillation besser zu reinigen als durch Umkristallisieren.

0,0900 g Sbst.: 0,1785 g CO₂, 0,0310 g H₂O. — 0,0800 g Sbst.: 6,3 ccm N (24°, 764 mm).

C₇H₆O₂NF (155). Ber. C 54,2, H 3,9, N 9,05. Gef. C 54,3, H 3,8, N 9,1.

3-Methoxy-6-nitro-toluol (3-Methyl-4-nitro-anisol) ¹⁶⁾.

Eine Lösung von 5 g 3-Fluor-6-nitro-toluol in 90 ccm methylalkoholischer Kalilauge (7,25 g Kali, d. h. etwa 2 Mol.) wurde etwa 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach schieden sich beim Erkalten 2,5 g des Methoxy-Stoffes in sehr schönen Nadeln vom Schmp. 51° aus; aus der Mutterlauge wurden nach Einengen auf etwa 20 ccm weitere 2,8 g etwas kaliumfluorid-haltige Krystalle vom Schmp. um 50° erhalten. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Ligroin war das 3-Methoxy-6-nitro-toluol fast rein weiß und schmolz bei sehr langsamem Erwärmen, zuletzt etwa 5 Min. pro 2° Erhöhung, einheitlich bei 52° (korrig.). Bei schnellerem Erwärmen erhält man leicht etwas höhere Schmelzpunkte (Literatur: 55°)¹⁶⁾.

0,1333 g Sbst.: 9,9 ccm N (23°, 758 mm).

C₈H₈O₃N (167). Ber. N 8,4. Gef. N 8,6.

¹⁵⁾ J. Kenner, M. Parkin, Journ. chem. Soc. London **117**, 857 (C. 1920, III 587); R. D. Haworth, A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **123**, 2978 (C. 1924, I 1661).

¹⁶⁾ A. Reißert, J. Scherk, B. **31**, 394 [1998]; Beilstein Bd. VI, S. 386.

Die Ausbeute betrug fast 90%. Die Umsetzungszeit konnte erheblich verringert werden.

3-Methoxy-6-nitro-benzoësäure⁶⁾.

2.8 g 3-Methoxy-6-nitro-toluol wurden mit einer Lösung von 6.6 g Kaliumpermanganat ($2\frac{1}{2}$ Mol.) in 80 ccm Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Filtrat vom Braunstein wurde nach Ansäuern mit verd. Salzsäure auf etwa 20 ccm eingeengt und abgekühlt und ergab fast 2 g einer zunächst hellgelben, nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser rein weißen Benzoësäure vom Schmp. 133°, die sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Benzol, auch in Chloroform, unlöslich in Ligroin war, was außer dem Schmelzpunkt charakteristisch für 3-Methoxy-6-nitro-benzoësäure ist.

4-Fluor-1,2-toluidin (4-Fluor-2-methyl-anilin).

20 g 3-Fluor-6-nitro-toluol vom Sdp.₁₇ 101—101.5° wurden in üblicher Weise mit 38 g granuliertem Zinn und 100 ccm konz. Salzsäure durch Kochen auf dem Wasserbade reduziert und das Amin durch Wasserdampf-Destillation des alkalischen Reaktionsgemisches, die etwa 4 Stdn. dauerte, Aussäthern und Abdestillieren des Äthers gewonnen. Das Rohprodukt wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt, wobei 11 g 4-Fluor-1,2-toluidin vom Sdp.₁₅ 92—94° als wasserklare, wenig opaleszierende Flüssigkeit erhalten wurden, entsprechend einer Ausbeute von 68%. Bei wiederholter Destillation wurden als Siedepunkte (16 mm) 94°, (17 mm) 95°, (18 mm) 96°, (20 mm) 97° festgestellt. Auch das innerhalb weniger Zehntel Grade übergegangene Produkt färbte sich am Licht oder in der Wärme schnell rot, und auf die dadurch angezeigte Zersetzung war wohl zurückzuführen, daß die Stickstoff-Bestimmung beim freien Amin 1% Stickstoff zu wenig ergab:

0.1002 g Sbst.: 8.5 ccm N (21°, 771 mm).

C_7H_8NF (125). Ber. N 11.2. Gef. N 10.1.

Das Pikrat wurde durch Schütteln einer Lösung von 2.5 g der Base in 100 ccm Alkohol mit einer Lösung von 4.6 g Pikrinsäure in 50 ccm warmem Alkohol in einer Stöpselflasche bereitet. Es wurden 4.1 g vom Zers.-Pkt. 188—189° erhalten, die nach 2-maligem Uinkristallisieren aus Alkohol in leuchtend gelben Krystallen vorlagen und, im Schmelzpunkts-Röhrchen erhitzt, bei 192° beginnende Sinterung und Bräunung, bei 199° einen scharfen Schmelzpunkt (dunkle Schmelze) zeigten¹⁷⁾.

Die Analyse des Pikrats erforderte wegen der schweren Verbrennbarkeit der Substanz besondere Sorgfalt. Sie wurde von Hrn. A. Felje im Chromatrohr ausgeführt und dauerte 3 Stdn.

0.1279 g Sbst.: 0.2058 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.1303 g Sbst.: 18.3 ccm N (25°, 761 mm).

$C_{13}H_{11}O_7N_4F$ (354). Ber. C 44.1, H 3.1, N 15.8. Gef. C 44.0, H 3.36, N 16.1.

Die Benzoylverbindung schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 166° (roh: 163°).

¹⁷⁾ Das Pikrat des fluor-freien *o*-Toluidins wird als hellgelbes, nicht krystallines Pulver vom Schmp. 202—203° (unter Bräunung) beschrieben: J. Vignon, R. Evieux, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 1019 (C. 1908, II 2003).

Die *p*-Nitro-benzoyl-Verbindung wurde mittels *p*-Nitro-benzoylchlorids in Pyridin-Lösung dargestellt. Schmelzpunkt der seidigen Nadeln 168° (3-mal aus Alkohol umkristallisiert).

0.1413 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_2F$ (274). Ber. N 10.22. Gef. N 10.26.

2.5-Difluor-toluol¹⁸⁾.

Die klare Diazoniumchlorid-Lösung aus 4.5 g 4-Fluor-1,2-toluidin, 8 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 8.5 ccm Natriumnitrit-Lösung (2.5 g Nitrit) wurde mit 15 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure versetzt, worauf das *p*-Fluor-*o*-tolyldiazoniumborfluorid in schönen Nadeln auskristallisierte. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen wurden 5 g rein weißes Salz erhalten, entsprechend 62% Ausbeute. Zers.-Pkt. 114—115°. Es ist einigermaßen gut haltbar; immerhin gab ein 6 Tage altes Präparat merklich zu niedrigen Stickstoff-Wert:

0.2250 g Sbst.: 21.7 ccm N (20°, 761 mm).

$C_7H_6N_2FBF_4$ (224). Ber. N 12.5. Gef. N 11.3.

Die Zersetzung von 3.3 g dieses Salzes verlief ruhig. Sie lieferte ein farbloses Destillat, von dem nur die letzten Tropfen hellgelb übergingen, und keinen Rückstand. Durch 1-malige Destillation konnte das 2,5-Difluor-toluol, das nach 1-tägigem Stehen mit Kaliumcarbonat einheitlich bei 117° (775 mm) siedete, als farblose, schwach toluol-ähnlich riechende Flüssigkeit rein erhalten werden.

0.0809 g Sbst.: 0.1934 g CO_2 , 0.0344 g H_2O .

$C_7H_6F_2$ (128). Ber. C 65.6, H 4.7. Gef. C 65.4, H 4.7.

Es wurden 1.5 g gewonnen, d. h. eine Ausbeute von 80%, berechnet auf Diazoniumsalz, von über 50%, berechnet auf Fluor-toluol erzielt. Bei der bisher dargestellten geringen Menge ist der angegebene Siedepunkt als vorläufig zu betrachten. Schmp. um —35°.

2-Fluor-5-nitro-toluol.

In der S. 1799 geschilderten Weise wurden 54 g Nitroprodukt aus *o*-Fluor-toluol in 2 Isomere geschieden. Als Hauptprodukt wurden fast 46 g 2-Fluor-5-nitro-toluol vom Sdp. 13 99.4—99.6° (korrig.) und Schmp. 41.5° (im Capillarröhrchen, korrig.) gewonnen, das bei Raum-Temperatur aus den Destillaten in schönen, gelbweißen Krystallen erstarrte. Ausbeute 72%, bezogen auf nitriertes *o*-Fluor-toluol; 84% des gesamten Nitroproduktes.

0.0735 g Sbst.: 0.1454 g CO_2 , 0.0270 g H_2O . — 0.1268 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 758 mm).

$C_7H_6O_2NF$ (155). Ber. C 54.2, H 3.9, N 9.05. Gef. C 54.2, H 4.1, N 9.07.

2-Methoxy-5-nitro-toluol (2-Methyl-4-nitro-anisol)¹⁹⁾.

3.5 g 2-Fluor-5-nitro-toluol wurden durch 5½-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (2.5 g Kali, 35 ccm Methylalkohol) in 3.7 g 2-Methoxy-5-nitro-toluol vom rohen Schmp. 64—65° übergeführt.

¹⁸⁾ Um den Zusammenhang mit obigem Amin zu betonen, könnte man sagen: 1,4-Difluor-2-methyl-benzol.

¹⁹⁾ vergl. außer Zitat 7: J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **107**, 828 (C. **1915**, II 536), ebenda **113**, 776, 781 (C. **1919**, I 833).

Nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und nochmals Tetrachlorkohlenstoff zeigte es den Schmp. 62–63°, wie ihn die Literatur angibt.

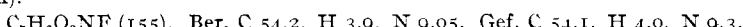
2-Methoxy-5-nitro-benzoësäure⁷⁾.

1.3 g 2-Methoxy-5-nitro-toluol wurden mit einer Lösung von 2.4 g Kaliumpermanganat in 40 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich am Kühlrohr abgeschiedenen, weißen Krystalle des Methoxy-nitro-toluols, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurden der Einwirkung des Oxydationsmittels wieder zugeführt, indem während des Kochens wenige ccm Alkohol hinzugefügt wurden. Nach 3 Stdn. wurde vom Braunstein abfiltriert und durch Ansäuern etwas 2-Methoxy-5-nitro-benzoësäure gewonnen, die nach 2-maligem Umkristallisieren aus sehr verdünnter Salzsäure den Schmp. 150° (Literatur) zeigte. Aus dem Braunstein konnte noch etwas Ausgangsstoff ausgezogen werden.

2-Fluor-6-nitro-toluol.

Als tiefstesiedende und bei 0° vollständig flüssig bleibende Fraktion wurden aus dem Nitrierungsprodukt von o-Fluor-toluol etwa 9 g 2-Fluor-6-nitro-toluol vom Sdp.₁₁ 96.8–97.4° (reinst: Sdp.₁₁ 97–97.2°, korrig.) erhalten. Der Schmp. lag bei –2° (o-Nitro-toluol: Schmp. 4°). Die Ausbeute betrug 14%, bezogen auf Fluor-toluol; dieses Isomere bildete 16% des gesamten Nitroproduktes.

0.2501 g Sbst.: 0.4955 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 764 mm).



Dem Werke Leverkusen der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danke ich verbindlichst für die Überlassung von Ausgangsmaterial. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Dr. A. Skita für sein Interesse an der Arbeit.

Hannover, Techn. Hochschule, Institut für organ. Chemie

286. Günther Schiemann und Wilhelm Roselius: Über aromatische Fluorverbindungen, IV.: Fluorstoffe des Diphenyls.

(Eingegangen am 6. Mai 1929.)

Zur Erforschung der aromatischen Fluorverbindungen und des Einflusses, den das Fluor auf die Eigenschaften organischer Verbindungen ausübt, ist nötig, daß von einfach fluorierten Verbindungen möglichst vollständige Reihen aller Isomeren dargestellt werden. Deren Vergleich kann dann Aufschluß geben über die Wirkung des Fluoratoms auf den übrigen Molekülteil. Außer den Verbindungen der Benzolreihe sind durch das Borfluorid-Verfahren der I. Mitteilung¹⁾ auch feste Fluorstoffe, z. B. die der Diphenylreihe, leichter zugänglich geworden. So konnte in der II. Mitteilung eingehender über 4,4'-Difluor-diphenyl und 3,4,4'-Trifluor-diphenyl berichtet werden²⁾. Um diese Untersuchung fortzuführen, wurden nun die Monofluor-Derivate des Diphenyls, sowie ein erstes Tetrafluor-diphenyl dargestellt.

¹⁾ G. Balz und G. Schiemann, B. 60, 1186 [1927].

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