

Nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und nochmals Tetrachlorkohlenstoff zeigte es den Schmp. 62—63<sup>0</sup>, wie ihn die Literatur angibt.

2-Methoxy-5-nitro-benzoesäure<sup>7)</sup>.

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-benzoesäure gewonnen, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Salzsäure den Schmp. 150<sup>0</sup> (Literatur) zeigte. Aus dem Braunstein konnte noch etwas Ausgangsstoff ausgezogen werden.

2-Fluor-6-nitro-toluol.

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

0.2501 g Sbst.: 0.4955 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O. — 0.1444 g Sbst.: 11.4 ccm N (19<sup>0</sup>, 764 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NF (155). Ber. C 54.2, H 3.9, N 9.05. Gef. C 54.1, H 4.0, N 9.3.

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. Mitteilung<sup>1)</sup> 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 werden<sup>2)</sup>. Um diese Untersuchung fortzuführen, wurden nun die Monofluor-Derivate des Diphenyls, sowie ein erstes Tetrafluor-diphenyl dargestellt.

<sup>1)</sup> G. Balz und G. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927].

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

Aus den Dichten der jetzt bekannten Fluorstoffe dieser Reihe konnte zunächst der Einfluß neu eintretenden Fluors auf das Molekularvolumen der Verbindungen studiert werden.

Von den drei isomeren Fluor-diphenylen waren durch neuere Untersuchungen von Th. van Hove<sup>3)</sup> 4-Fluor-diphenyl und 2-Fluor-diphenyl bereits bekannt, während das *meta*-Derivat, das 3-Fluor-diphenyl, bisher fehlte. van Hove stellte die genannten Verbindungen durch Verkochen der flußsauren Diazoniumsalz-Lösungen der betreffenden Amine dar. Auch wir gingen von den Aminen aus, unterwarfen sie aber dem Borfluorid-Verfahren.

Zur Darstellung der Aminoverbindungen wurden die Nitrostoffe des Diphenyls verwandt. 2-Nitro-diphenyl und 4-Nitro-diphenyl wurden durch Nitrirung von Diphenyl nach H. Hübner<sup>4)</sup> gewonnen. Ihre Überführung in 2-Amino-diphenyl und 4-Amino-diphenyl durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nach W. Schlenk<sup>5)</sup> machte keine Schwierigkeiten. 3-Nitro-diphenyl wurde dargestellt durch Verkochen von diazotiertem *m*-Nitranilin mit Benzol nach W. Blackey und A. H. Scarborough<sup>6)</sup>. Die lästige Harzbildung, die durch Anwendung von thiophen-freiem Benzol allerdings wesentlich geringer wird, bewirkte eine nur geringe Ausbeute. Immerhin wurde genügend Ausgangsmaterial gewonnen, um durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3-Amino-diphenyl darzustellen. Es hatte die schon von F. Fichter und H. Sulzberger<sup>7)</sup> beschriebenen Eigenschaften.

Aus diesen Amino-diphenylen wurden durch Diazotierung in konz. salzsaure Lösung bei 0° und Versetzen der Diazoniumchlorid-Lösung mit konz. Borfluorwasserstoffsäure die drei entsprechenden Diazoniumborfluoride neu dargestellt. Diphenyl-2-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 80.5–81° war schwach gelb und zeigte schon nach 1-tägigem Stehen starke Zersetzungs-Erscheinungen. Unter Abgabe von Bortrifluorid bildete sich 2-Fluor-diphenyl, das in langen, eisblumen-artigen Gebilden aus der Salzmasse sublimierte. Im Gegensatz zu der geringen Beständigkeit dieses Salzes, das in *ortho*-Stellung zum Diazonium-Stickstoff eine Phenylgruppe enthält, war das isomere Diphenyl-4-diazoniumborfluorid auffallend beständig, wovon bereits sein hoher Zers.-Pkt. 115.5–116° zeugte. Die schwach gelben Krystalle hielten sich ohne Veränderung längere Zeit, so daß ein 4 Monate altes Präparat bei der Stickstoff-Bestimmung noch die theoretischen Werte ergab. Die *para*-ständige Phenylgruppe wirkt also wie auch andere *para*-Substituenten, stabilisierend. Ähnliche Beständigkeit zeigte auch Diphenyl-3-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 90.5 bis 91°.

Die trockne Zersetzung dieser Diazoniumborfluoride verlief ruhig und ergab, wie erwartet, die drei Fluor-diphenyle in guter Ausbeute. Sie konnten durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasserdampf-Destillation gereinigt werden. 2-Fluor-diphenyl und 4-Fluor-diphenyl zeigten die von van Hove angegebenen Eigenschaften. Die rein weißen Krystalle von 3-Fluor-diphenyl wiesen den bemerkenswert tiefen Schmelzpunkt von 26–27° auf.

<sup>3)</sup> Th. van Hove, Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences **1922**, 505ff. (C. **1923**, I 311).

<sup>4)</sup> H. Hübner, A. **209**, 341 [1881].

<sup>5)</sup> W. Schlenk, A. **368**, 303 [1909].

<sup>6)</sup> W. Blackey u. A. H. Scarborough, Journ. chem. Soc. London **1927**, 3003ff. (C. **1928**, I 805).

<sup>7)</sup> F. Fichter u. H. Sulzberger, B. **37**, 882 [1904].

Zur Darstellung eines ersten Tetrafluor-diphenyls wurde 3.4.4'-Trifluor-diphenyl als Ausgangsmaterial gewählt, dessen Darstellung aus 4.4'-Difluor-diphenyl in der II. Mitteilung beschrieben worden ist<sup>2)</sup>.

Die Nitrierung des 4.4'-Difluor-diphenyls vom Schmp. 90.4—90.6° und Sdp.<sub>25</sub> 134° (korr.) konnte verbessert werden. Beim Arbeiten mit konz. Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) wurde die Bildung des lästigen harzigen Nebenproduktes vermieden und 4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl als einziges Nitrierungsprodukt in 87% Ausbeute erhalten, indem die Nitrierungs-Temperatur auf 40—50° erniedrigt und die Reaktionsdauer erhöht wurden.

3.4.4'-Trifluor-diphenyl, von dem jetzt mehr vorlag, konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und verd. Methylalkohol, sowie durch Sublimation in rein weißen, spießigen Nadeln erhalten werden, deren Schmp. allerdings tiefer lag als früher angegeben wurde; trotzdem ist dem jetzt gefundenen Schmp. 83° (korr.) der Vorzug zu geben.

Durch Eintragen des Trifluor-diphenyls in warme konz. Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) wurde neben wenig harzigen und öligen Nebenprodukten das erste Trifluor-nitro-diphenyl dargestellt, das aus Ligroin oder Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 103.8° (korr.) erhalten wurde.

Der Nitrierungs-Beginn lag in diesem Falle erst bei etwa 80°, während die Nitrierung des Difluor-diphenyls schon 50° tiefer beginnt. Hierin zeigte sich, daß ein drittes vorhandenes Fluor die Nitrierung erschwert. Die Nitrogruppe befindet sich wahrscheinlich in Stellung 5; denn das Tetrafluor-diphenyl, das aus diesem Nitroderivat dargestellt wurde, enthält drei Fluoratome im gleichen Kern, wie unten gezeigt wird; in dem Kern aber, in dem Stellung 3 und 4 bereits durch Fluoratome besetzt sind, erscheint 5 wahrscheinlicher für die Stellung der Nitrogruppe als 2, wie sich aus den Dichte-Messungen ergeben wird.

Die Reduktion dieses 3.4.4'-Trifluor-5-nitro-diphenyls mit Zinn und Salzsäure führte glatt und in guter Ausbeute zum bisher unbekanntem 3.4.4'-Trifluor-5-amino-diphenyl, das durch Wasserdampf-Destillation gereinigt und nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 71—71.5° (korr.) erhalten wurde. Nach dem Borfluorid-Verfahren wurde aus diesem Amin das erste Tetrafluor-diphenyl dargestellt. Das dabei erhaltene 3.4.4'-Trifluor-diphenyl-5-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 102—102.5° war rein weiß und sehr beständig. Bei seiner trocknen Zersetzung entstand 3.4.4'.5-Tetrafluor-diphenyl in 90% Ausbeute. Es wurde auffallenderweise einmal in schmutziggrauen und ein andermal in reingelben, fettigglänzenden Krystallnadeln erhalten. Beide zeigten den gleichen Schmp. 138.5—139°. Ihr Misch-Schmp. lag bei 138°. Es scheint also eine zufällige Färbung vorzuliegen.

Zum Konstitutionsbeweis wurde dieses Tetrafluor-diphenyl der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig unterworfen. Zugleich wurde an den niederen Fluor-Derivaten die von van Hove<sup>3)</sup> angegebene Oxydationsmethode erprobt, die den Abbau fluorierter Diphenyle zu Fluor-benzoesäuren glatt und schnell ermöglichte. Ein von A. Wohl<sup>4)</sup> für die Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure vorgeschlagener Zusatz von Vanadin-pentoxyd erwies sich dabei als zweckmäßig. Die Eisessig-Chromsäure-Mischung oxydierte dann nach etwa 1—1½-stdg. Kochen zu den entsprechenden Benzoesäuren. Aus 4.4'-Difluor-diphenyl, wie aus 3.4.4'-Trifluor-diphenyl wurde 4-Fluor-benzoesäure erhalten.

<sup>2)</sup> A. Wohl, Ztschr. angew. Chem. 35, 593 [1922].

Die Oxydation von 4,4'-Difluor-3-nitro-diphenyl, die früher gar nicht gelungen war<sup>9)</sup>, führte noch nicht zu einheitlichen Ergebnissen; immerhin wurde auch hier 4-Fluor-benzoesäure gefaßt. Dies spricht gegen eine Stabilisierung des Kerns, der die Nitrogruppe trägt.

Die Oxydation des Tetrafluor-diphenyls führte ebenfalls zu 4-Fluor-benzoesäure. Ein anderes Oxydationsprodukt wurde nicht gefunden. Damit scheint bewiesen, daß von den 4 Fluoratomen eines allein in einem Kerne steht, während sich die drei anderen am anderen Kern befinden.

Durch Anwendung von rauchender Salpetersäure wurde sowohl bei 4,4'-Difluor-diphenyl, als bei 3,4,4'-Trifluor-diphenyl Dinitrierung erreicht, doch soll darüber erst später berichtet werden.

Die nun bekannten 6 fluorierten Diphenyle, deren Dichten im festen Zustande gemessen wurden, lassen sich in folgender Tabelle zusammenstellen:

#### Vergleich der Mol-Volumina fluorierter Diphenyle.

Stoff	Schmp.	$d_4^{25}$	Mol.-Vol.	$V_{\text{Fluor}}$			$V_0$
Diphenyl.....	69	1.156	133.2	—	—	—	125.5
2-Fluor-diphenyl.....	72 <sup>9)</sup>	1.245	138.2	10.8	10.8	—	130.2
3-Fluor-diphenyl.....	27	1.287 <sup>10)</sup>	133.6	6.2	6.2	—	124.6
4-Fluor-diphenyl.....	74	1.247	137.9	10.5	10.5	—	129.9
4,4'-Difluor-diphenyl.....	90.5	1.336	142.3	20.8	10.4	10.4	134.5
3,4,4'-Trifluor-diphenyl.....	83	1.481	140.5	24.7	10	10 4.7	132.6
3,4,4',5'-Tetrafluor-diphenyl...	138	1.708	132.3	22.3	10	10 1.2 1.2	125.8

Die in der dritten Spalte angegebenen Mol.-Vol. ergeben sich unmittelbar aus den gefundenen Dichten. Um vergleichbare Werte zugrunde legen zu können, wurden auch die Dichten des Diphenyls und 4,4'-Difluor-diphenyls nach der Pyknometer-Methode nachgemessen<sup>11)</sup>. Das Volumen der aromatisch gebundenen Fluoratome erhielten wir unter Anwendung des Volumen-Satzes von W. Biltz<sup>12)</sup> nach:  $V_{\text{Fluor}} = \text{Mol.-Vol.} - (\text{Mol.-Vol. Diphenyl} - n \cdot V_{\text{Wasserstoff}})$ , worin  $n$  die Anzahl der durch Fluor substituierten H-Atome angibt und für  $V_{\text{Wasserstoff}}$  der von Biltz benutzte Wert 5.8 eingesetzt wurde. Zwar bezieht sich der Biltzsche Volumen-Satz auf  $T = 0$ , während hier die Molvolumina bei Raum-Temperatur unmittelbar verglichen sind. Aber die Nullpunkts-Volumina unserer Verbindungen lassen sich nur schätzen, indem man nach W. Klemm<sup>13)</sup> den Ausdehnungskoeffizienten nach  $T_g \cdot \alpha = 0.1$  errechnet, wenn  $T_g$  der Schmelzpunkt in absoluten Graden ist. Mit dem so berechneten  $\alpha$  erhielten wir die Volumen-Vermehrung zwischen Nullpunkt und Raum-Temperatur bei den gemessenen Stoffen zwischen 5 und 6.7%. Die damit erhaltenen Nullpunkts-Volumina, die in der letzten Spalte angegeben wurden, lieferten aber für  $V_{\text{Fluor}}$  fast die gleichen Werte wie die unmittelbare Subtraktion, so daß auf die Wiedergabe der einzelnen Ziffern verzichtet werden konnte.

Die Tabelle zeigt, daß Fluor nach Eintritt in die *p*- oder *o*-Stellung den wohl als normal zu bezeichnenden Raum von 10—11 Einheiten beansprucht,

<sup>9)</sup> van Hove (a. a. O.) fand den Schmp. 73.5°.

<sup>10)</sup>  $d_4^{18}$ . Für die obige Volumen-Betrachtung spielt diese Temperatur-Differenz von 7° keine Rolle.

<sup>11)</sup> 1.5759 g Diphenyl (geschmolzen): 1.5302 g verdr. NaCl-Lösung,  $d_{\text{NaCl}} = 1.123$ .  $d_4^{25} = 1.156$ . — 1.0561 g 4,4'-Difluor-diphenyl (geschmolzen): 0.8879 g verdr. NaCl-Lösung.  $d_4^{25} = 1.336$ . — Petroleum wurde als Sperrflüssigkeit vermieden, da es etwas lösend wirkt.

<sup>12)</sup> z. B. W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. **115**, 241 [1921] und A. **453**, 259 [1927]; vergl. auch: W. Klemm u. Li. Klemm, A. **453**, 279 [1927].

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

dagegen in der *m*-Stellung einen viel kleineren Raum, so daß in diesem Falle beim Ersatz des Wasserstoffes durch Fluor eine Kontraktion des gesamten Moleküls eingetreten ist.

Vergleicht man die Volumina von 4,4'-Difluor-diphenyl und 3,4,4'-Trifluor-diphenyl, so ergibt sich der Raum für die in 4 und 4' stehenden Fluoratome zu dem normalen Betrage; demnach beansprucht das Fluor in 3 nur den Raum 4, was in Übereinstimmung mit dem aus der Messung des 3-Fluor-diphenyls gefundenen kleinen Werte 6.2 steht. Das beim Übergang von Trifluor-diphenyl zu Tetrafluor-diphenyl hinzukommende Fluoratom beansprucht wiederum sehr wenig Raum. Hieraus glauben wir schließen zu dürfen, daß es in einer *m*-Stellung zum Phenyl steht. Da es nach dem Oxydations-Ergebnis in den schon 2 Fluoratome tragenden Kern eingetreten ist, ist Stellung 5 die wahrscheinlichste. Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, daß das 4-ständige Fluoratom wohl nach der seiner Stellung im Molekül entsprechenden *o*-Stellung dirigieren wird. Daher wurde die Formel des 3,4,4'.5-Tetrafluor-diphenyl angenommen.

Es ist bemerkenswert, daß diejenigen Verbindungen einen besonders tiefen Schmelzpunkt haben, in denen ein Fluor in Stellung 3 vorhanden ist.

Alle fluorierten Diphenyle hielten Lösungsmittel, wie Alkohol, Petroläther, Ligroin, Eisessig u. ä., besonders fest. Erst durch energisches, etwa 8–14-tägiges Trocknen im Vakuum-Exsiccator oder in der Trockenpistole ließen sich die letzten Reste der anhaftenden Lösungsmittel entfernen. Ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den anhaftenden Flüssigkeiten und dem Grundkörper konnte jedoch nicht festgestellt werden. Ähnliches hat übrigens auch G. Schultz<sup>14)</sup> an 4-Brom-diphenyl festgestellt, das gleichfalls nur schwer von anhaftenden Flüssigkeiten zu befreien war.

Die Untersuchung in der Reihe der fluorierten Diphenyle soll fortgesetzt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Nitrierung des Diphenyls.

Nach H. Hübner<sup>4)</sup> wurden 150 g Diphenyl in 150 ccm Eisessig zu einem Brei angerührt und unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 200 ccm rauchender Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) und 200 ccm Eisessig versetzt. Es wurde schwach auf 35–45° erwärmt, wobei gelinde Reaktion unter Lösung des Diphenyls eintrat und die Temperatur innerhalb 2 Stdn. auf 70–80° stieg. Beim Abkühlen auf etwa 30° schied sich viel 4-Nitro-diphenyl aus. Roh-Schmp.: 108–110°, einmal aus Alkohol umgelöst: 114–115°. Durch Ausfällen der Mutterlauge mit Wasser und Alkohol-Behandlung wurde noch weiteres 4-Nitro-diphenyl gewonnen, von dem so 94 g (entspr. 48.5% Ausbeute) erhalten wurden. Aus dem alkoholischen Filtrat des zuletzt ausgeschiedenen 4-Nitro-diphenyls wurden 80 g 2-Nitro-diphenyl (entspr. 41% Ausbeute) vom Schmp. 33–34° erhalten, die durch Abpressen auf dem Tonteller von anhaftenden öligen Beimengungen befreit wurden.

#### Darstellung von 2-Fluor-diphenyl.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nach W. Schlenk<sup>5)</sup> wurde aus 2-Nitro-diphenyl 2-Amino-diphenyl vom Schmp. 42–43° in 47% Ausbeute dargestellt.

<sup>14)</sup> G. Schultz, A. **174**, 207 [1874].

Diphenyl-2-diazoniumborfluorid: Die filtrierte Diazoniumchlorid-Lösung aus 8.5 g 2-Amino-diphenyl, 10 ccm konz. Salzsäure und 3.8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser (diazotiert bei 0°) wurde mit 20 ccm etwa 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Es schied sich anfangs ölig, doch beim Reiben mit einem Glasstabe bald krystallin werdend, Diphenyl-2-diazoniumborfluorid in hellgelben Krystallen aus, die abgesogen und mit verd. Borfluorwasserstoffsäure, Alkohol und Äther gewaschen wurden und einen Zers.-Pkt. 80.5–81° zeigten. Die erhaltenen 11.2 g entsprachen einer Ausbeute von 85%.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde nach der von R. Pillarsky<sup>15)</sup> verbesserten Methode von Wilke-Dörfurt und Balz<sup>16)</sup> ausgeführt.

0.2530 g Sbst.: 21.9 ccm N (17.5°, 770 mm).

$C_{12}H_9N_2BF_4$  (268). Ber. N 10.45. Gef. N 10.31.

Dieses Diazoniumsalz ist sehr leicht zersetzlich. Nach 1–2 Tagen hatten sich schöne, eisblumen-artige Krystalle von 2-Fluor-diphenyl gebildet unter Entwicklung von weißen Borfluorid-Dämpfen.

Zur Darstellung des 2-Fluor-diphenyls wurden 7 g Diphenyl-2-diazoniumborfluorid bei ruhigem Reaktionsverlauf trocken zersetzt, wie es für die Gewinnung von 4.4'-Difluor-diphenyl näher beschrieben wurde<sup>17)</sup>. Die im Kolben zurückbleibende, grünlichgelbe Masse lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein graubraunes Produkt vom Schmp. 70–71°. Eine Wasserdampf-Destillation ergab rein weiße Krystalle vom Schmp. 71–72°. Dieser Schmp. wurde auch durch mehrmaliges weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr erhöht (Literatur:<sup>3)</sup> 73.5°). Es wurden so 4 g erhalten, entspr. einer Ausbeute von 89%, ber. auf Diazoniumsalz. Die Krystalle hielten stark Lösungsmittel fest. Die Löslichkeits-Angaben von Hoves wurden bestätigt. Leichte Sublimierbarkeit schon bei Raumtemperatur.

Dichte-Messung<sup>18)</sup>: 0.6689 g Sbst. (geschmolzen): 0.6042 g verdrängte Natriumchlorid-Lösung.  $d_{NaCl} = 1.1247$ ;  $d_4^{25} = 1.2452$ ; Mol.-Vol. 138.2.

#### Darstellung von 4-Fluor-diphenyl.

In gleicher Weise wurde 4-Fluor-diphenyl dargestellt. Bei der Reduktion von 50 g 4-Nitro-diphenyl wurden 36 g 4-Amino-diphenyl (84.5% Ausbeute) erhalten. Schmp. 52°.

Diphenyl-4-diazoniumborfluorid schied sich aus der borfluorwasserstoffsäuren Diazoniumsalz-Lösung als graugelbes Krystallpulver ab. Die aus 40 g Amin erhaltenen 55 g vom Zers.-Pkt. 115.5–116° entsprachen einer Ausbeute von 87.5%. Es erwies sich als sehr beständig.

Ein Präparat wurde 4 Monate nach seiner Darstellung analysiert.

0.2533 g Sbst.: 22.8 ccm N (20.5°, 759 mm).

$C_{12}H_9N_2BF_4$  (268). Ber. N 10.45. Gef. N 10.46.

Dichte-Messung: 0.4925 g Sbst.: 0.2780 g verdrängtes Petroleum.  $d_{Petrol} = 0.807$ ;  $d_4^{25} = 1.430$ ; Mol.-Vol. 187.

<sup>15)</sup> R. Pillarsky, Dipl.-Arbeit, Hannover 1928.

<sup>16)</sup> E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, B. **60**, 115 [1927].

<sup>17)</sup> G. Schiemann u. E. Bolstad, II. Mittell.: B. **61**, 1406 [1928].

<sup>18)</sup> Nach dem in der Schule W. Biltz durchgearbeiteten Verfahren; vergl. z. B. W. Biltz u. W. Wein, Ztschr. anorgan. Chem. **121**, 257 [1922]. Die als Sperrflüssigkeit verwendete Kochsalz-Lösung war nach der obigen Dichte etwa 17-proz.

Nach der trocknen Zersetzung von 55 g dieses Diazoniumsalzes hinterblieb ein braunes festes Produkt, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmp. 69–70° ergab. Dieses rohe 4-Fluor-diphenyl wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen und lieferte rein weiße, glitzernde Krystallblättchen vom Schmp. 74–75° (Literatur). Die erhaltenen 30 g entsprachen einer Ausbeute von 85%, bezogen auf Diazoniumsalz. Nach mehrmonatlichem Lagern verfärbten sich die Krystalle nach rosa.

Dichte-Messung: 0.5919 g Sbst. (geschmolzen): 0.5337 g verdrängte Natriumchlorid-Lösung.  $d_{\text{NaCl}} = 1.1247$ ;  $d_4^{25} = 1.247$ ; Mol.-Vol. 137.9.

### 3-Fluor-diphenyl.

5.4 g 3-Amino-diphenyl, die nach W. Blackey und A. H. Scarborough<sup>6)</sup> über 3-Nitro-diphenyl aus *m*-Nitranilin dargestellt worden waren, wurden in 6.5 ccm konz. Salzsäure mit 2.45 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser bei 0° diazotiert. Nach Zugabe von 9 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure schied sich Diphenyl-3-diazoniumborfluorid in grauweißen Krystallen aus, die durch Waschen gereinigt wurden. Zers.-Pkt. 90.5–91° nach Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure. Die erhaltenen 7.25 g entsprachen einer Ausbeute von 85% d. Th. Ähnliche Ausbeute wurde bei mehrmaliger Wiederholung erzielt.

0.1506 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 769 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{BF}_4$  (268). Ber. N 10.45. Gef. N 10.57.

Die Zersetzung von 9 g dieses Diazoniumsalzes verlief wiederum ruhig und ergab einen Rückstand, der nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 24–25° schmolz. Durch weiteres Umlösen aus Alkohol oder durch Wasserdampf-Destillation wurden 3.5 g reines 3-Fluor-diphenyl vom Schmp. 26–27° (korr.) erhalten, entspr. 50% Ausbeute, berechnet auf Diazoniumsalz. Es ist wie 2-Fluor-diphenyl leicht löslich in Äther, kaltem Alkohol, warmem Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Petroläther.

I. 0.1682 g Sbst.: 0.4653 g  $\text{CO}_2$ , 0.0791 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.1490 g Sbst.: 0.4564 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}$  (172). Ber. C 83.72, H 5.27. Gef. C (75.5), 83.54, H 5.26, H 5.80.

(I.: im Bleichromat-Rohr; II.: Sbst. mit Kupferoxyd gemischt, im Kupferoxyd-Rohr bei vorgelegter Silber-Spirale.)

Dichte-Messung: 0.6243 g Sbst. (geschmolzen): 0.5454 g verdrängte Natriumchlorid-Lösung.  $d_{\text{NaCl}} = 1.1247$ ;  $d_4^{18} = 1.2874$ ; Mol.-Vol. 133.6.

### Zur Nitrierung von 4.4'-Difluor-diphenyl<sup>19)</sup>.

Da die Erwärmung des Nitriergemisches die Bildung ölgiger Nebenprodukte begünstigte, wurden 15 g Difluor-diphenyl langsam innerhalb 2 Stdn. unter gutem Rühren bei Wasser-Kühlung in 300 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) eingetragen. Dann wurde langsam auf 40–50° erwärmt und die Mischung bei dieser Temperatur etwa 1 Stde. sich selbst überlassen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch kurz auf 100–105° erwärmt, worauf beim Abkühlen ein Rohprodukt vom Schmp. 91.5–93.5° erhalten wurde, das durch Wasserdampf-Destillation gereinigt wurde. Aus 63 g Difluor-diphenyl wurden so 68 g 4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl vom Schmp. 92.5–93.5° erhalten, entspr. einer Ausbeute von 87%.

<sup>19)</sup> B. 61, 1406 [1928].

10 g 4.4'-Difluor-diphenyl wurden in 20 ccm heißem Eisessig gelöst, die Lösung abgekühlt und unter Wasser-Kühlung und gutem Umrühren mit einem Gemisch von 14 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) und 4 ccm rauchender Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) versetzt. Nach etwa 2 Stdn. trat Reaktion ein. Die Lösung wurde über Nacht stehengelassen und am anderen Tage auf dem Wasserbade bis  $60^{\circ}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete 4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl mit Eiswasser in goldgelben Krystallen vom Schmp.  $89-90^{\circ}$  ausgefällt. Schmp. nach der Wasserdampf-Destillation  $92-93^{\circ}$ . Misch-Schmp. mit reinem 4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl (94.6%)  $93-94^{\circ}$ . Aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp.  $94.5-95^{\circ}$ .

#### Reinigung von 3.4.4'-Trifluor-diphenyl.

Ein nach G. Schiemann und E. Bolstad<sup>20)</sup> dargestelltes 3.4.4'-Trifluor-diphenyl wurde aus Ligroin, Aceton und verd. Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Es ergaben sich dabei teils ölige Ausscheidungen, teils gelbstichige Krystallnadeln, die nach dem Absaugen und Trocknen in der Trockenpistole über siedendem Methylalkohol eine bräunliche, zusammengesinterte Masse bildeten. Diese wurde sublimiert, wobei sie zum Schmelzen kam. So wurden rein weiße, filzige Nadeln von 3.4.4'-Trifluor-diphenyl vom Schmp.  $83^{\circ}$  erhalten. Mit einem Präparat von Bolstad gemischt (Schmp.  $88^{\circ}$ ), wurde  $83-84^{\circ}$  beobachtet.

Dichte-Messung: 0.3679 g Sbst. (geschmolzen): 0.2794 g verdrängte NaCl-Lösung.  $d_{\text{NaCl}} = 1.1247$ ;  $d_4^{25} = 1.481$ ; Mol.-Vol. 140.5.

#### 3.4.4'-Trifluor-5-nitro-diphenyl.

6.5 g feingemahlene 3.4.4'-Trifluor-diphenyl wurden unter Rühren in 200 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) eingetragen und langsam auf  $100-105^{\circ}$  erwärmt. Bei etwa  $80^{\circ}$  trat Reaktion ein unter Lösung der Substanz und Ausscheidung von wenig rotbraunem Öl, von dem abgossen wurde. Aus der erkalteten klaren Lösung schieden sich hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $98-100^{\circ}$  aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin und Alkohol zeigte das 3.4.4'-Trifluor-5-nitro-diphenyl den Schmp.  $103.8^{\circ}$  (korr.). Die erhaltenen 7 g entsprachen einer Ausbeute von 88.5%.

0.1600 g Sbst.: 0.3356 g  $\text{CO}_2$ , 0.0397 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1670 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 748 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{NF}_3$  (253). Ber. C 56.92, H 2.39, N 5.54. Gef. C 57.20, H 2.77<sup>21)</sup>, N 5.63.

#### 3.4.4'-Trifluor-5-amino-diphenyl.

In der für die Darstellung von 4.4'-Difluor-3-amino-diphenyl beschriebenen Weise<sup>22)</sup> wurden 7 g 3.4.4'-Trifluor-5-nitro-diphenyl mit Zinn und Salzsäure reduziert. In der Vorlage der Wasserdampf-Destillation erstarrte das 3.4.4'-Trifluor-5-amino-diphenyl zu langen, weißen Nadeln vom Schmp.  $70-71^{\circ}$ ; die durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhaltenen 5.5 g vom Schmp.  $71.5^{\circ}$  (korr.) entsprachen einer Ausbeute von 88%.

0.1495 g Sbst.: 0.3534 g  $\text{CO}_2$ , 0.0501 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1616 g Sbst.: 8.8 ccm N ( $18^{\circ}$ , 760 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NF}_3$  (223). Ber. C 64.57, H 3.62, N 6.28. Gef. C 64.47, H 3.75, N 6.39.

<sup>20)</sup> B. 61, 1409 [1928].

<sup>21)</sup> Das Chlorcalcium-Rohr wurde bei der Verbrennung von Fluorwasserstoff-Dämpfen leicht angegriffen, worauf wohl der etwas höhere Wert zurückzuführen ist.

<sup>22)</sup> B. 61, 1407 [1928].

Das Amin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas löslich in heißem Wasser, aus dem es in langen Nadeln auskrystallisiert. Bei mehrere Monate langem Lagern trat eine leichte Graufärbung des Präparates auf.

### 3.4.4'.5'-Tetrafluor-diphenyl.

Auf Zusatz von 80 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure zu der klaren Diazoniumchlorid-Lösung aus 12 g 3.4.4'-Trifluor-5-amino-diphenyl (25 ccm konz. Salzsäure, 3.8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser, 0°) schieden sich 14 g (entspr. 82,5%) 3.4.4'-Trifluor-diphenyl-5-diazoniumborfluorid als weiße Krystalle aus, die nach dem Waschen und Trocknen den Zers.-Pkt. 102—102,5° zeigten. Im Laufe mehrerer Monate färbte sich eine Probe dieses Salzes leicht rosa.

Von einem 2 Monate alten Präparat wurde eine Stickstoff-Bestimmung ausgeführt.

0.1868 g Stbst.: 13.85 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{12}H_8N_2F_3 \cdot BF_4$  (316). Ber. N 8.85. Gef. N 8.63.

10 g 3.4.4'-Trifluor-diphenyl-5-diazoniumborfluorid wurden trocken zersetzt und ergaben bei ruhigem Reaktionsverlauf nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und nachfolgendem Trocknen 6.5 g 3.4.4'.5'-Tetrafluor-diphenyl in schönen, gelben, fettig glänzenden Nadeln vom Schmp. 133—134°, entspr. einer Ausbeute von 90,5%. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und längerem Trocknen im Vakuum-Exsiccator, sowie Erwärmen in der Trockenpistole über siedendem Alkohol ergab sich ein Schmp. von 138.5—139°. Eine andere Zersetzung lieferte fast farblose, schwach graue Nadeln von identischem Schmp. und Misch-Schmp.

I. 0.1267 g Stbst.: 0.2718 g CO<sub>2</sub>, 0.0320 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1415 g Stbst.: 0.3299 g CO<sub>2</sub>, 0.0436 g H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_6F_4$  (226). Ber. C 63.74, H 2.68. Gef. C (58.52), 63.58, H 2.83, 3.45.

(I.: Verbrennung über Bleichromat; II.: Substanz mit Kupferoxyd gemischt, im Kupferoxyd-Rohr mit vorgelegter Silber-Spirale.)

Dichte-Messung: 0.1710 g Stbst. (geschmolzen): 0.1126 g verdrängte Natriumchlorid-Lösung.  $d_{NaCl} = 1.1247$ ;  $d_4^{25} = 1.708$ ; Mol.-Vol. 132.3.

### Oxydationen mit Chromsäure in Eisessig.

4.4'-Difluor-diphenyl: In eine Lösung von 2 g Difluor-diphenyl in 20 ccm Eisessig wurden langsam unter Kühlung 10 g Chromsäure und etwas Vanadinpentoxyd eingetragen, worauf etwa 1½ Stdn. im Erlenmeyer-Kölbchen über freier Flamme gekocht wurde. Beim Eingießen der erkalteten grünen Lösung in Wasser schieden sich weiße Flocken vom Ausgangsmaterial ab. Aus dem Filtrat krystallisierten nach 2-tägigem Stehen lange weiße Nadeln von 4-Fluor-benzoesäure vom Schmp. 181—182° aus.

Der höchste, in der Literatur angegebene Schmelzpunkt für 4-Fluor-benzoesäure ist 186°. Eine Säure vom Schmp. 182° ist schon recht rein. Auch etwas tiefer schmelzende Oxydationsprodukte wurden als 4-Fluor-benzoesäure angesprochen, wenn sie mit reiner Säure keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ergaben.

3.4.4'-Trifluor-diphenyl: In gleicher Weise wurden 2 g Trifluor-diphenyl oxydiert. Beim Fällen mit Wasser schied sich sehr wenig Ausgangsmaterial ab. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure angesäuert und fast bis

zur Trockne eingedampft. Aus der konz. Lösung krystallisierte 4-Fluorbenzoesäure in langen, weißen Nadeln vom Schmp.  $178^{\circ}$  aus. Ein Misch-Schmp. mit reiner 4-Fluorbenzoesäure lag bei  $170^{\circ}$ . Die letzten Anteile 4-Fluorbenzoesäure wurden der Mutterlauge durch Ausäthern entzogen. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde in Natronlauge aufgenommen und durch Ansäuern mit Salzsäure noch etwas verunreinigte 4-Fluorbenzoesäure vom Schmp.  $170^{\circ}$  gewonnen.

3.4.4'.5-Tetrafluor-diphenyl: Eine Lösung von 1.5 g Tetrafluordiphenyl in 30 ccm Eisessig wurde mit 10 g Chromsäure und etwas Vanadin-pentoxyd versetzt und etwa 2 Stdn. über freier Flamme gekocht. Nach dem Aufarbeiten der Mutterlauge hinterblieben 0.35 g 4-Fluorbenzoesäure vom Schmp.  $178^{\circ}$  in langen, weißen Nadeln, entspr. einer Ausbeute von 38%.

4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl: Die Oxydation dieses Stoffes in Eisessig mit Chromsäure und etwas Vanadin-pentoxyd lieferte in verschiedenen Ansätzen nach Aufarbeitung der Mutterlauge von wenig ausgeschiedenem Ausgangsmaterial weißgelbe, nadelige Produkte vom Schmp.: I)  $171-172^{\circ}$ , II)  $127-145^{\circ}$ , III)  $176-178^{\circ}$ , IV)  $144-145^{\circ}$ . I und III sind als 4-Fluorbenzoesäure anzusprechen (Misch-Schmp.  $175^{\circ}$  und  $178^{\circ}$ ), während teilweise ein vorläufig nicht näher untersuchtes Produkt erhalten wurde.

Hrn. Prof. Dr. Skita danken wir wiederum für Förderung der Arbeit. Auch stand dem einen von uns ein Stipendium der van't-Hoff-Stiftung zur Verfügung, für das hier gedankt sei.

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

## 287. Karl Freudenberg, Hans Zocher und Walter Dürr: Weitere Versuche mit Lignin (11. Mitteilung über Lignin und Cellulose<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27 April 1929.)

### 1. Einleitung.

Im Verlaufe der Untersuchung des Lignins ist die Bereitung des Ausgangsmaterials verschiedentlich abgeändert worden<sup>2)</sup>. Wie wir bei einer früheren Gelegenheit bereits kurz erwähnt haben<sup>3)</sup>, wurde es zuletzt möglich, die Einwirkung hochkonzentrierter Mineralsäure zu vermeiden, da die wechselnde Behandlung des Holzes mit kochender 1-proz. Schwefelsäure und Schweizer-Lösung gleichfalls zum Ziele führte. Dieses Ziel bestand darin, helle, von Kohlehydrat freie Präparate von möglichst hohem Methoxyl-Gehalt zu gewinnen. In dem Maße, wie es gelang, trotz Milderung der Reaktionsbedingungen Präparate mit mehr als 16% Methoxyl und

<sup>1)</sup> 10. Mitt.: B. **62**, 1554 [1929]. — Die polarisations-optische Untersuchung für die vorliegende 11. Mitteilung wurde unter der Leitung des Hrn. H. Zocher im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

K. Freudenberg.

<sup>2)</sup> 2. Mittel.: H. Urban, Cellulose-Chemie **7**, 73 [1926]; 3. Mittel.: K. Freudenberg und H. Hess, A. **448**, 131 Anm. [1926]; 4. Mittel.: K. Freudenberg und M. Harder, B. **60**, 583 [1927].

<sup>3)</sup> 7. Mittel.: B. **61**, 1762 [1928].