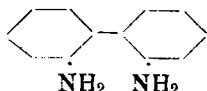


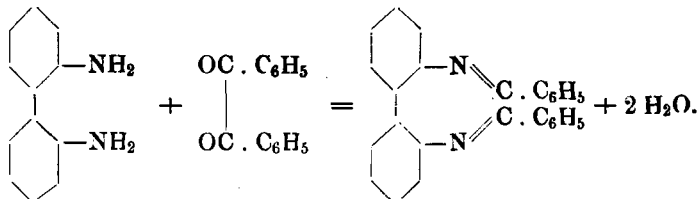
465. Ernst Täuber: Zur Kenntniss des
Di-*o*-Diamido-diphenyls.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

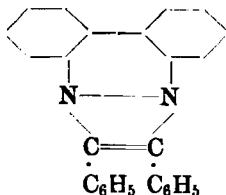
Das von mir vor einiger Zeit¹⁾ dargestellte Di-*o*-Diamidodiphenyl



nimmt in Beziehung auf die Lage der Amidogruppen zu einander eine Sonderstellung unter den Diaminen ein. Nachdem sein Verhalten beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck (Ueberführung in Carbazol), sowie die Einwirkung von salpetriger Säure²⁾ (Bildung einer normalen Tetrazoverbindung, und Uebergang derselben beim Erwärmen in Diphenylenoxyd) studirt worden war, schien es nicht uninteressant auch das Verhalten der Base gegen *o*-Diketone kennen zu lernen. Ein positiver Erfolg wurde hier bisher nur mit Benzil erreicht. Dieses *o*-Diketon reagirt mit dem Diamin ganz ähnlich wie mit einem wahren *o*-Diamin unter Bildung einer sauerstofffreien, schön krystallisirenden Verbindung, die nach folgender Formelgleichung entsteht:



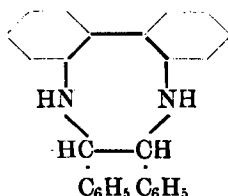
Es ist hier ein achtgliedriger neuer Ring gebildet worden, wofür auch die Eigenschaft der neuen Verbindung, unzersetzt zu destilliren, spricht. Nicht ausgeschlossen ist es, dass bei der Synthese eine Verschiebung der doppelten Bindungen stattgefunden hat, derart, dass, wie im Phenazin, die beiden Stickstoffatome unter einander gebunden sind, und zwischen den beiden vom Benzil herrührenden Kohlenstoffatomen doppelte Bindung eingetreten ist, wie es die folgende Formel andeutet:



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 198.

²⁾ Diese Berichte XXV, 2745 f.

Welche Formel zutreffend ist, dürfte vorläufig schwer zu entscheiden sein; dagegen lässt sich durch Reduction des Condensationsproductes mit Natriumamalgam unter Anlagerung von vier Wasserstoffatomen eine Verbindung erhalten, deren Constitution zweifellos diese ist:



Die Verbindung besitzt deutlich basische Eigenschaften, enthält aber keine Amidogruppe, sondern secundär gebundenen Stickstoff; die Entstehungsweise, die Analyse und das Vorhandensein von Imidgruppen lassen für ihre Constitution nur die durch obige Formel gegebene Deutung zu.

Experimentelles.

Erwärmt man ein Gemisch der für gleiche Moleküle berechneten Mengen *o-o*-Diamidodiphenyl und Benzil mit einander, so schmelzen die beiden Substanzen unterhalb 100° zu einer öligen Flüssigkeit zusammen. Bei Steigerung der Temperatur auf $160 - 70^\circ$ entweichen reichliche Quantitäten Wasser, und schon nach einigen Minuten beginnen Krystalle sich auszuscheiden. Nach 10 — 15 Minuten ist die ganze Masse zu einem Aggregat schwefelgelber prismatischer Krystalle erstarrt.

Für die Analyse wurden dieselben aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2$
H	5.40	—	5.03 pCt.
C	86.87	—	87.15 >
N	—	7.84	7.82 >

Das Ergebniss der Analyse lässt für die Constitution der Verbindung eine andere Deutung als die in der Einleitung gegebene nicht zu, indessen wurde zur Bestätigung der Analyse auch noch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ausgeführt.

	Gefunden (in Benzol)	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2$
M. G.	354	358

Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig und aus Alkohol in schwefelgelben Prismen vom Schmp. 238° . In kleinen Mengen destillirt sie selbst bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt. Gegen Säuren

ist sie gänzlich indifferent. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Petroläther und Eisessig schwer, in Aether, Benzol und Phenol leichter löslich.

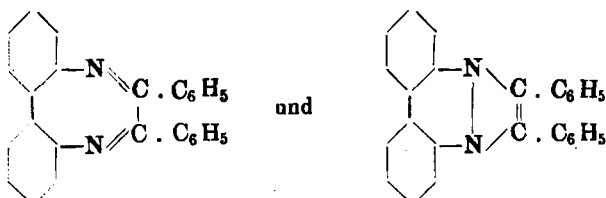
Wird die fein zerriebene Substanz mit einer zur Lösung nicht zureichenden Menge Alkohol und überschüssigem 3 procentigem Natriumamalgam gekocht, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher auf Zusatz von Wasser rein weisse Flocken vom Aussehen des frisch gefällten Chlorsilbers niedergeschlagen werden. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}N_2$, sie ist also durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen aus dem gelben Körper entstanden.

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{26}H_{22}N_2$
H	6.20	6.11	6.37
C	85.94	86.07	86.20
			Ber. für $C_{26}H_{22}N_2$
			6.07 pCt.
			86.18 >

Dieses Reductionsproduct besitzt basische Eigenschaften; in amorphem Zustande löst es sich in verdünnter Salzsäure. Concentrirte Salzsäure löst nicht, sondern bildet das schwer lösliche salzsaure Salz, das beim Auswaschen mit Wasser seine Säure verliert. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base gleichfalls löslich, in krystallisirtem Zustande aber nur bei längerem Kochen. Durch essigsäures Natrium wird sie aus ihrer Lösung in Mineralsäuren gefällt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, körnigen Krystallen, die viel Aehnlichkeit mit Kalkspathrhomboëdern besitzen, bei starker Vergrößerung aber, oder besser ausgebildet mehr den Eindruck klinorhombischer Prismen mit stark ausgebildeten Domenflächen machen; sie ist in Wasser unlöslich, sonst leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 154° .

Für die Constitution der Verbindung, aus welcher die vorliegende Base entstanden ist, sind, wie einleitend bereits bemerkt wurde, folgende zwei Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen.



Die Aufnahme von Wasserstoff bei der Behandlung mit Natriumamalgam kann nur in dem stickstoffhaltigen Complex, nicht in den vorhandenen Phenylresten stattfinden. Da 4 Wasserstoffatome aufgenommen werden, so ist die einfachste und natürlichste Annahme die, dass in dem stickstoffhaltigen Complex die doppelten Bindungen

resp. auch die Bindung der beiden Stickstoffatome unter einander gelöst werden, dass also eine Base mit achthgliedrigem, stickstoffhaltigem Ring gebildet wird. Das ganze Verhalten des Reductionsproductes steht mit dieser Annahme, und nur mit dieser in vollkommenstem Einklang. Dass die Basicität der Verbindung durch vorhandene Imidgruppen hervorgerufen ist, beweist das Verhalten gegen salpetrige Säure. Diese erzeugt eine krystallinische Nitrosoverbindung, die in Alkohol fast unlöslich ist, bei 208° unter Gasentwicklung schmilzt, und die in deutlichster Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosaminreaction zeigt. Die Abwesenheit von Amidgruppen wurde ausserdem noch durch Phenylsulfochlorid nach Hinsberg constatirt.

Hiernach erachte ich die für die Verbindung angenommene Constitution als bewiesen.

Eine Rückverwandlung der Base in die gelbe indifferente Verbindung durch gewandte Oxydation ist mir nicht gelungen. Kräftige Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure zerstören die Substanz vollkommen, wobei deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

486. H. G. Söderbaum und O. Widman: Ueber die Darstellung des *o*-Nitrobenzylalkohols.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel).

In dem uns eben zugegangenen Heft dieser Berichte (S. 2961) haben C. Paal und A. Bodewig eine von ihnen ausgearbeitete Methode für die Darstellung des *o*-Nitrobenzylalkohols aus *o*-Nitrobenzylchlorid ziemlich eingehend beschrieben. Die genannten Forscher stellen zunächst das *o*-Nitrobenzylacetat oder *o*-Nitrobenzylbenzoat durch 8 bis 10stündiges Kochen des Chlorids mit essigsauerm oder benzoësaurem Natron in wässriger Lösung¹⁾ dar und verseifen dann die Ester mit siedender Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge. Die Ausbeute soll bei der Darstellung von *o*-Nitrobenzylbenzoat quantitativ sein, bei dem Verseifen des Benzoats 60—70 pCt. der theoretischen Menge betragen und dürfte somit im Ganzen, da bei der Umkrystallisation des Benzoats doch kaum ein Verlust zu vermeiden ist, auf 60 pCt. der theoretischen Menge, d. h. etwa 53 pCt. des an-

¹⁾ Eugen Fischer hatte vorher dieselbe Reaction in alkoholischer Lösung ausgeführt.