

488. E. Castellaneta: Ueber die Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol.

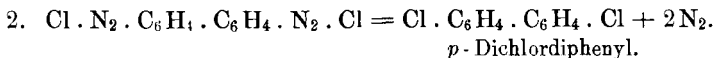
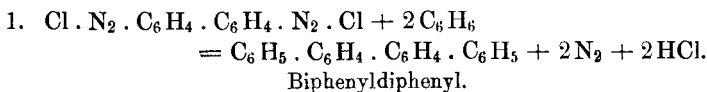
[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 22. November.)

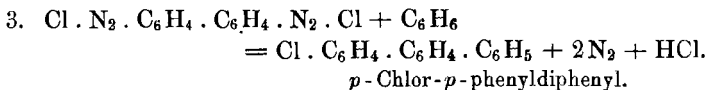
Von R. Möhlau und R. Berger ist unter anderem gezeigt worden¹⁾, dass bei der Einwirkung trocknen Diazobenzolchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische aromatische Stammkörper, wie Thiophen, Pyridin, Chinolin, ein Austausch der Diazogruppe gegen den Rest der cyclischen Verbindung statt hat. Zufolge einer Nebenreaction, bestehend in dem intramolekularen Zerfall des Diazobenzolchlorids, wurde meist auch die Bildung von Chlorbenzol beobachtet.

Aus Diazobenzolchlorid und Benzol entstehen somit Diphenyl und Chlorbenzol, aus Diazobenzolchlorid und Diphenyl werden *p*-Diphenylbenzol, *o*-Diphenylbenzol und Chlorbenzol gebildet.

Auf Veranlassung von Prof. Möhlau untersuchte ich die Einwirkung des als condensirtes Diazobenzolchlorid zu betrachtenden Tetrazodiphenylchlorids (aus Benzidin) auf Benzol. Verliefe die Reaction in entsprechender Weise, so waren als deren Producte das dem Triphenylbenzol isomere Biphenyldiphenyl und *p*-Dichlordiphenyl zu erwarten.



Die symmetrische Constitution des Tetrazodiphenylchlorids liess ferner an die Möglichkeit denken, dass die eine Hälfte der Moleküle durch Abspaltung von Stickstoff der intramolekularen Reaction unterliegt, während die andere Hälfte unter Elimination von Stickstoff und unter Chlorwasserstoffbildung die Verkettung mit dem Benzolrest eingeht.



Die Untersuchung hat ergeben, dass sich die durch die Gleichungen 2 und 3 veranschaulichten Reactionen thatsächlich vollziehen, während die Bildung von Biphenyldiphenyl nicht nachgewiesen werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1994.

Experimentelles.

Tetrazodiphenylchlorid.

Dieses bisher noch nicht im festen Zustande erhaltene Salz lässt sich nach verschiedenen Methoden mit nahezu theoretischer Ausbeute darstellen.

Man löst 50 g Benzidin in 300 g absol. Alkohol und leitet in diese Lösung trocknes Salzsäuregas bis zur stark sauren Reaction. Alsdann kühlt man die alkoholische Salzlösung auf $+5^{\circ}$ ab und rührt in den Salzbrei unter Vermeidung wesentlicher Temperaturerhöhung allmählich 65 g Isoamylnitrit ein. Das Salz geht dabei in Lösung. Man filtrirt nach einiger Zeit und versetzt das klare Filtrat mit 100 g Aether. Der sich abscheidende Krystallbrei wird abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und das Tetrazochlorid im Exsiccator getrocknet.

Oder man mischt 50 g fein gepulvertes salzsaures Benzidin mit 100 g Salzsäure von 10 pCt. und leitet in diese mit Eis auf $+5^{\circ}$ gekühlte Mischung Salpetrigsäuregas bis zur Lösung. Die filtrirte klare Lösung versetzt man mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden, wie oben angegeben, gewaschen und getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_4Cl_2$.

Procente: Cl 25.44.

Gef. » » 25.07.

Das Salz bildet kleine weisse Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Es explodirt durch den Schlag. Beim Erhitzen im Oelbade explodirten 0.1 g bei $106-108^{\circ}$. Im trocknen Zustande hält es sich gut.

p-Dichlordiphenyl und *p*-Chlor-*p*-phenyldiphenyl.

70 g Tetrazodiphenylchlorid wurden mit 300 g Benzol unter Zugabe von 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der lebhaften Stickstoff- und Salzsäure-Entwicklung erhitzt. Aus dem zwei Schichten bildenden, dunkelfarbigem Reactionsgemisch wurde das Benzol durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt. Der halb feste Rückstand wurde zur Entfernung des Aluminiumsalzes mit Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und die röthlichbraune, feste Substanz nach dem Trocknen unter vermindertem Druck (60 mm Quecksilbersäule) destillirt. Das übergehende gelbe Oel erstarrte zu einer weissen krystallinischen Masse. Letztere wurde bei gewöhnlichem Druck der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurden drei Fractionen erhalten, die erste von $310-320^{\circ}$, die zweite von $320-325^{\circ}$, die dritte von $325-372^{\circ}$ siedend. Die zweite und dritte Fraction wurden zusammen gepulvert und mit

Alkohol von 95 pCt. ausgekocht. Der Rückstand wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 220—220.5° bildende Verbindung ist ihrer Entstehung und der Analyse nach *p*-Chlor-*p*-phenyldiphenyl.

Analyse: Ber. für Cl . C₆H₄ . C₆H₄ . C₆H₅.

Procente: C 81.66, H 4.91, Cl 13.42.

Gef. » » 81.81, » 5.13, » 13.68.

Da die im Alkohol von 95 pCt. gelöste Substanz im Wesentlichen die Eigenschaften der die Fraction 1 bildenden besass, so wurden beide vereinigt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene, in Prismen vom Schmp. 148° krystallisirende Verbindung erwies sich als identisch mit dem aus Diphenyl, aus Chlorbenzol, aus Benzidin und aus γ -Diphenol darstellbaren *p*-Dichlor-diphenyl.

Analyse: Ber. für Cl . C₆H₄ . C₆H₄ . Cl.

Procente: C 64.57, H 3.58.

Gef. » » 64.88, » 3.90.

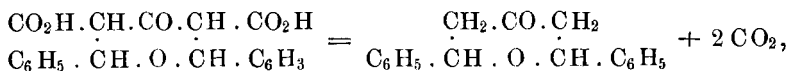
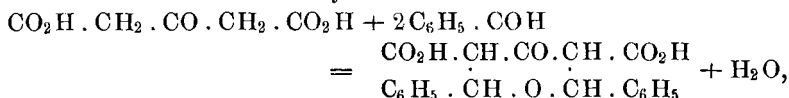
Durch Oxydation mit Chromsäure verwandelt sie sich in *p*-Chlorbenzoësäure vom Schmp. 236°.

Biphenyldiphenyl war in dem Einwirkungsproduct von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol trotz aller Bemühung nicht aufzufinden.

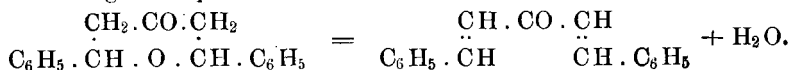
489. P. Petrenko-Kritschenko und D. Plotnikoff: Eine Umwandlung der Tetrahydropyronderivate.

(Eingegangen am 22. November.)

Bei den Untersuchungen einiger Eigenschaften der Tetrahydropyronderivate¹⁾ sind wir auf eine interessante Reaction gestossen. Diphenyltetrahydropyron, welches, wie unten gezeigt wird, aus Acetondicarbonensäure und Benzaldehyd entsteht:



verwandelt sich glatt in Dibenzalaceton, wenn es in Alkohollösung mit wenigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird:



¹⁾ Diese Berichte 29, 994 u. 2051.