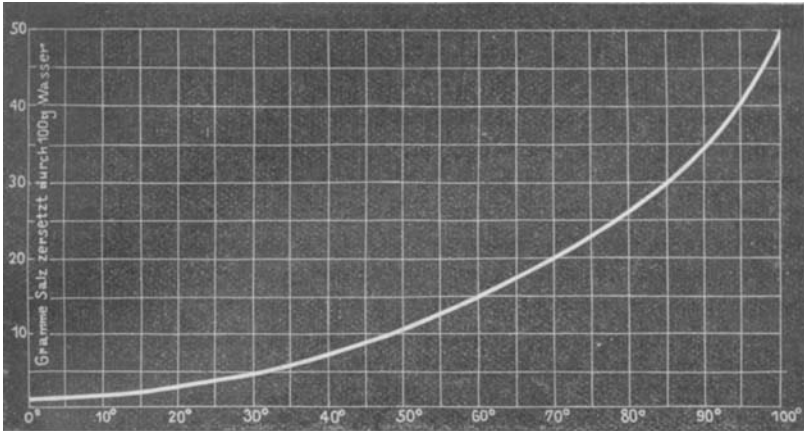


## Zersetzbarkeit des sauren Baryumoxalates durch Wasser.



Figur III.

Die beigegebene Curve (Figur III) giebt ein Bild von der Abhängigkeit der zersetzten Menge des sauren Oxalates von der Temperatur. Es kommt hier die Zersetzbarkeit direct, ohne Berücksichtigung der Löslichkeit, zum Ausdruck. Es ist sofort ersichtlich, dass dieselbe mit der Temperatur steigt, dass jedoch ein vollständiger Zerfall des Salzes in seine Componenten innerhalb des Beobachtungsbereiches durch unendlich kleine Mengen Wasser nicht erreicht wird, dass ferner die Temperatur, bei welcher noch keine Zersetzung erfolgt, weit unterhalb 0° liegt.

Charlottenbnrg, den 6. September 1901.

## 498. St. von Niementowski: Derivate des Biphenyls.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingeg. am 2. October 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die im letzten, vor den Sommerferien herausgegebenen Hefte dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung von Fr. Ullmann und Jean Bielecki<sup>1)</sup>: »Ueber Synthesen in der Biphenylreihe«, noch mehr aber das, vermittelt des Artikels der Chemiker-Zeitung<sup>2)</sup> am Anfang dieses Monats zu meiner Kenntniss gelangte, auf den Namen von Fr. Ullmann in Genf ausgestellte Franz. Patent vom 25. Januar 1901, Z. 309467, zwingen mich, an dieser Stelle eine Reihe noch

<sup>1)</sup> F. Ullmann und Jean Bielecki, diese Berichte 34, 2174 [1901].

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 25, II 751 [1901].

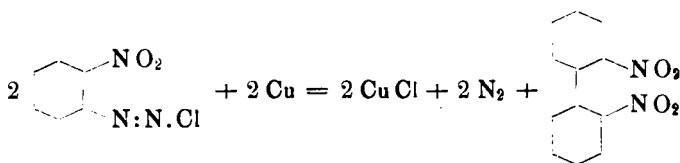
nicht gänzlich abgeschlossener Versuche mitzuthellen, welche schon im Jahre 1896 anlässlich einer mit meinem damaligen Assistenten Cezar Wichrowski unternommenen Darstellung grösserer Mengen des *o*-Chloranilins (aus *o*-Nitranilin) begonnen wurden. Wir haben nämlich damals bei der Ueberführung des *o*-Nitranilins, nach dem allgemeinen Sandmeyer'schen Verfahren, in *o*-Chlornitrobenzol, neben diesem in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen, schon bei 32° schmelzendem Körper, noch einen anderen, bedeutend schwerer löslichen Körper beobachtet, welcher nach Umkrystallisiren aus Lignoïn bei 128° schmolz, sich als chlorfrei erwies und bei der Analyse für die Formel  $C_{12}H_8N_2O_4$  stimmende Zahlen ergab.

0.292 g Sbst.: 0.6242 g  $CO_2$ , 0.0878 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_8N_2O_4$ . Ber. C 59.02, H 3.28.

Gef. » 58.30, » 3.34.

Diese Zusammensetzung entspricht dem Dinitrobiphenyl. Die Entstehung einer solchen Verbindung in der obigen Reaction war, besonders mit Rücksicht auf die von Gattermann und Ehrhardt<sup>1)</sup> erkannte Ueberführung des Diazobenzols in Biphenyl, sehr wahrscheinlich. Nach dem Schema



sollte hier ein 2.2'-Dinitrobiphenyl entstehen.

Dieser Körper ist nun vor mehreren Jahren von Täuber<sup>2)</sup> durch Einleiten von Aethylnitrit bei 0° in eine alkoholische Lösung von *m*-Dinitrobenzidihydrochlorid und Eingiessen der Lösung in einen auf 100° erhitzten Kolben, dargestellt worden. Da aber dieser Forscher an seinem Präparate den Schmp. 124° beobachtet hat, veranlasste ich, in Vertretung des Hrn. Wichrowski, der mittlerweile mein Laboratorium verlassen hat, den cand. chem. Johann Novák, zur Ausführung eines Reductionsversuches mit meinem Präparate. In üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirter Nitrokörper ergab eine aus Lignoïn in langen Plättchen krystallisirende Base, welche in Uebereinstimmung mit dem für das 2.2'-Diaminobiphenyl von Täuber beobachtetem Schmelzpunkt bei 81° schmolz. Die Stickstoffbestimmungen bestätigten das erhoffte Resultat:

<sup>1)</sup> Ludwig Gattermann, diese Berichte 23, 1226 [1890].

<sup>2)</sup> Ernst Täuber, daselbst 24, 197 [1891]; 25, 132 [1892].

0.12 g Sbst.: 16.2 ccm N (13°, 730 mm). — 0.234 g Sbst.: 30.8 ccm N (14°, 745 mm).

$C_{12}H_{12}N_2$ . Ber. N 15.22. Gef. N 15.28, 15.14.

Angesichts dieser schon im Jahre 1898 erhaltenen Resultate konnte über die Natur des aus *o*-Nitranilin erhaltenen Körpers kein Zweifel mehr obwalten.

Diese Versuche habe ich ausführlicher und in chronologischer Folge beschrieben, um nachzuweisen, dass die in dieser Mittheilung publicirten Beobachtungen betreffs des 2.2'-Dinitrobiphenyls und des 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethylbiphenyls, sowie einiger ihrer Derivate, von den Arbeiten anderer Forscher völlig unabhängig waren. Andere Arbeiten und von mir unabhängige äussere Umstände, hauptsächlich aber die Absicht, diese Abhandlung im Anschluss an die eingangs erwähnte Untersuchung, durch welche sie unmittelbar veranlasst war, zu veröffentlichen, haben das späte Erscheinen meiner Beobachtungen bedingt.

Die Darstellung des 2.2'-Dinitrobiphenyls aus *o*-Nitranilin und der Verlauf dieser Condensation.

Die Ausbeute an Dinitrobiphenyl war in meinen und C. Wichrowski's ursprünglichen Versuchen sehr wechselnd; wir erhielten z. B. einmal aus 55.2 g *o*-Nitranilin 16.2 g *o*-Chlornitrobenzol und 17 g Dinitrobiphenyl, ein anderes Mal aus 26 g *o*-Nitranilin 14 g *o*-Chlornitrobenzol neben nur 2 g reinen Dinitrobiphenyls. Nach zahlreichen Vorversuchen überzeugte ich mich, dass sichere und günstige Ausbeuten an Dinitrobiphenyl nur bei Anwendung von frisch aus Kupfersalzlösungen durch Zinkstaub ausgefälltem Kupfer zur Zersetzung des diazotirten Nitranilins erzielt werden. Bequem erwies sich dabei eine Vereinfachung der Darstellung der Kupferpaste<sup>1)</sup>: es ist nicht nothwendig dieselbe behufs Entfernung des mitgerissenen Zinkstaubs mit Salzsäure zu behandeln. Dank der Beständigkeit des *o*-Nitrodiazobenzolchlorids gestaltet sich nach meinen Versuchen die Darstellung grösserer Mengen des *o*-Dinitrobiphenyls im Laboratorium zu einer leichten, wenig Zeit in Anspruch nehmenden Operation; Quantitäten bis zu 1 kg *o*-Nitranilins können leicht im Laufe eines Tages verarbeitet werden. Die doppelte Grammmolekel (276 g) des durch ein feines Sieb durchgesiebten *o*-Nitranilins suspendirt man in einem Kolben von 4 L Fassungsraum in 2 L Wasser und 700 ccm roher Salzsäure und diazotirt unter kräftigem Umschütteln mittels einer gesättigten, wässrigen, aus 143 g Natriumnitrit bereiteten Lösung. Falls sich dabei die Flüssigkeit, was besonders gegen Ende der Operation gewöhnlich eintritt, stärker erhitzen sollte, so sorgt man für Kühlung mit kaltem

<sup>1)</sup> Ludwig Gattermann, diese Berichte 23, 1219 [1890].

Wasser von aussen, oder trägt einige Stückchen Eis in die Lösung ein. Vier solche Parthien können ohne besondere Mühe neben einander gleichzeitig verarbeitet werden. Auf dieses vierfache Quantum der oben angegebenen Menge *o*-Nitranilin sind 1000—1200 g Kupfer nothwendig, welche aus 4—5 kg krystallisirten Kupfersulfates durch Umsetzung mit Zinkstaub und Auswaschen des Metalls am Colirtuch, mittlerweile dargestellt worden sind. Auf dieses als dickliche Paste am Boden eines geräumigen Porcellantopfes aufgetragene Metall, giesst man durch ein Faltenfilter die Diazolösung, sorgt für gehöriges Durchmischen der reagirenden Masse, am besten mittels eines mechanisch betriebenen Rührers, und verbütet ein zu starkes Steigen der Temperatur durch Eintragen von Eisstückchen. Beim Verarbeiten kleinerer Mengen des *o*-Nitranilins (bis zu 200 g) kann die Eiskühlung ohne eine Erniedrigung der Ausbeute an Dinitrobiphenyl befürchten zu müssen, unterlassen werden. Nachdem die Diazolösung eingetragen worden ist und das beständige Rühren der Reaktionsmasse noch ca.  $\frac{1}{4}$  Stdn. angedauert hat, sammelt man den Niederschlag am Colirtuch, verdrängt das Wasser durch Alkohol und extrahirt mit siedendem Benzol. Das Dinitrobiphenyl ist in Benzol leicht löslich, nach fünf- oder sechs-maligem Auskochen mit diesem Lösungsmittel enthält der Niederschlag keine Spur mehr von diesem Producte. Die im Wasserbade eingeeengten Benzolauszüge liefern derbe Krystalle der Dinitroverbindung, welche an der Saugpumpe vom Lösungsmittel befreit und mit kleinen Mengen Alkohol ausgewaschen, direct weiter auf die Diaminverbindung verarbeitet werden können. Die Ausbeute beträgt 60 pCt., manchmal auch mehr, vom Gewichte des angewandten *o*-Nitranilins; der Rest von der Verbindung hat sich bei der Reaction in *o*-Chlornitrobenzol umgewandelt, welches sich in den letzten Mutterlaugen des Dinitrobiphenyls ansammelt. In sehr reinem Zustande kann dieses Nebenproduct durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhalten werden, diese Operation nimmt jedoch angesichts der Schwerflüchtigkeit der Verbindung viel Zeit in Anspruch; bedeutend leichter und ohne besondere Mühe kann das Oel durch trockne Destillation gereinigt werden.

Dieses Verfahren zur Gewinnung des Dinitrobiphenyls giebt sehr günstige Resultate beim Verarbeiten grösserer Mengen der Materialien. Die im Ullmann'schen Patente beschriebene Methode der Ausscheidung des Dinitrobiphenyls, welche darin besteht, dass vorerst das *o*-Chlornitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und dann der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wird, ist minder rationell, und zwar wegen der Schwerflüchtigkeit des *o*-Chlornitrobenzols, wegen der geringen Löslichkeit des Dinitrobiphenyls in Alkohol und in Anbetracht des Umstandes, dass *o*-Chlornitrobenzol die Krystallisation des Dinitrobiphenyls weder stört noch verzögert und sehr leicht, wegen

seiner Löslichkeit in organischen Solventien, von den ausgeschiedenen Krystallen des Dinitrobiphenyls getrennt werden kann.

Zur Vervollständigung der obigen Angaben sei bemerkt, dass die unter verschiedenen anderen Bedingungen angestrebte Umwandlung des diazotirten *o*-Nitranilins in Dinitrobiphenyl entweder keine oder nur bedeutend geringere Ausbeuten an diesem Producte ergeben hat; also z. B. bei Anwendung von viel Zinkstaub neben wenig Kupferpaste, bei Ersatz der Kupferpaste durch Kupferchlorür, Verwendung der schwefelsauren Diazolösung an Stelle der salzsauren, oder beim Arbeiten in alkoholischen Lösungen anstatt in wässrigen.

Einige Versuche wurden zur Entscheidung der Frage unternommen, ob das Dinitrobiphenyl direct aus *o*-Nitrodiazobenzolchlorid oder aus dem intermediär gebildeten *o*-Chlornitrobenzol entsteht. Zu dem Ende erhitzte ich zehn Stunden am Rückflusskühler 16.6 g Kupferchlorid, 6.3 g Kupferdraht, 15.7 g chem. reines *o*-Chlornitrobenzol, gelöst in 30 ccm Alkohol mit 24 ccm concentrirter Salzsäure. Das *o*-Chlornitrobenzol schien jedoch dadurch keine Veränderung erlitten zu haben; um jedoch diesbezüglich jeden Zweifel zu beseitigen, reducirte ich durch  $\frac{3}{4}$ -ständiges Kochen mit 20 g Zinn, 60 ccm concentrirter Salzsäure und 100 ccm Alkohol das obige *o*-Chlornitrobenzol. Obgleich dabei geringe Mengen metallischen Kupfers durch Einwirkung des Reductionsmittels auf das Kupferchlorür, welches das Chlornitrobenzol verunreinigte, entstanden sind, und dieses besonders zusammen mit Wasserstoff in status nascendi einen Zusammenschluss an zwei Benzolringen begünstigen konnte, wurde aus dem Reductionsproducte nach dem Alkalisiren und Ausäthern eine Base erhalten, welche vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 205--207° sott, demnach aus reinem *o*-Chloranilin bestand.

Durch dreissigstündiges Kochenlassen der alkoholischen Lösung des reinen *o*-Chlornitrobenzols mit frisch gefälltem Kupfer unter Rückfluss wurde dieser Körper nicht verändert.

Diese beiden Versuche beweisen, dass das Dinitrobiphenyl direct aus *o*-Nitrodiazobenzolchlorid durch Einwirkung von frisch gefälltem Kupfer entsteht.

#### Reduction des 2.2'-Dinitrobiphenyls zu 2.2'-Diaminobiphenyl.

Da ich grössere Mengen des Dinitrobiphenyls reducirt habe, will ich hier kurz die dabei eingehaltenen Bedingungen angeben:

In einem mindestens 1 L fassenden Rundkolben erhitzt man am Drahtnetz 50 g gepulverten Dinitrobiphenyls mit 75 g granulirten Zinns und 350 ccm roher Salzsäure bis zum Eintritt der sehr lebhaften Reaction. Nachdem die exotherm verlaufende Reaction sich von selbst gemässigt hat, erhitzt man weiter am Drahtnetze bis zur

vollständigen Auflösung des Zinns. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt; der nach Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand wird aus Alkohol, oder, beim Verarbeiten geringer Mengen der Base, aus Ligroin umkrystallisirt. Die Ausbeute entspricht der theoretischen.

Zur besseren Charakteristik des 2.2'-Diaminobiphenyls wurden das Diformyl-, Dibenzoyl- und das Carbonyl-Derivat dargestellt, ausserdem aber wurden mit der Base Versuche zur Darstellung der Anhydroverbindungen, des Chinons und Hydrochinons, des Dichinolins und des Kohlenwasserstoffes, Biphenylen  $C_{12}H_8$ , angestellt; bei diesem letzteren Versuche wurde eine neue Bildungsweise des Carbazols beobachtet. Einige vor längerer Zeit angestellte Experimente sollen hier beschrieben werden, der Bericht über andere muss einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

2.2'-Diformyla inobiphenyl,  $[COH.NH.C_6H_4-]_2$ .

Gleiche Gewichtstheile Diaminobiphenyl und Ameisensäure wurden unter Rückfluss 3—4 Stunden gekocht, in Wasser gegossen und das halberstarnte Product aus Alkohol umkrystallisirt. Derbe Krystalle vom Schmp.  $137^{\circ}$ . Neutral; in siedendem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Aether.

0.2399 g Sbst.: 25 ccm N ( $21^{\circ}$ , 740 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ . Ber. N 11.66. Gef. N 11.54.

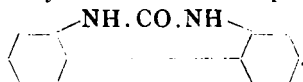
2.2'-Dibenzoylamino biphenyl,  $[C_6H_5.CO.NH.C_6H_4-]_2$ .

In einem Cylinder wurden 3 g Diaminobiphenyl mit 25 ccm Wasser 8 ccm concentrirter Natronlauge, 3 g Benzoylchlorid und, behufs besserer Kühlung, mit einigen Stückchen Eis energisch durchgeschüttelt; nachdem die anfangs ölige Reaktionsmasse fest geworden war, wurde das Product am Filter mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Derbe, gut ausgebildete Krystalle, welche bei  $176^{\circ}$  erweichen, bei  $184^{\circ}$  schmelzen. Neutral; in organischen Solventien etwas weniger löslich als das vorhergehende Product, in Wasser praktisch unlöslich.

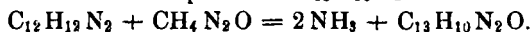
0.1408 g Sbst.: 9.6 ccm N ( $21^{\circ}$ , 740 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_2$ . Ber. N 7.14. Gef. N 7.54.

Carbonyl-2.2'-diaminobiphenyl,



Aequimolekulare Mengen Diaminobiphenyl und Harnstoff reagieren bei höheren Temperaturen unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines Condensationsproductes  $C_{13}H_{10}N_2O$  nach der Gleichung:



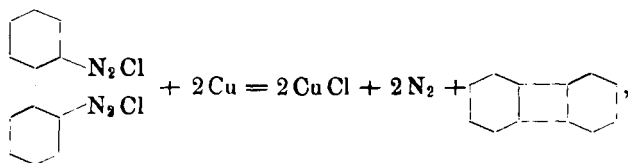
Erhitzt man z. B. 6.2 g Diaminobase mit 2 g Harnstoff in einer geräumigen Eprouvette über freiem Feuer und erhält mittels eines in die Reaktionsmasse eintauchenden, gleichzeitig als Rührer dienenden Thermometers die Temperatur zwischen 190° und 205°, so erstarrt die anfangs flüssige Masse bald zu einem Brei dicker Nadeln, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, wasserhelle, glänzende Krystalle vom Schmp. 310° liefern. Der Körper enthält im Gegensatz zu seinem weiter unten beschriebenen, dimethylirten Analogon keinen Krystall-eisessig; sublimirt im Trockenschrank zwischen zwei Ubrgläsern bereits bei 130°, allerdings sehr langsam; besitzt neutralen Charakter und ist in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Eisessig, garnicht oder äusserst schwer löslich.

0.1607 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 13.33. Gef. N 13.24.

### Neue Bildungsweise des Carbazols.

In der letzten Zeit habe ich mehrere Versuche zur Darstellung eines neuen Kohlenwasserstoffes C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, des Biphenylens, unternommen. Gestützt auf die Erfahrung, dass das frisch gefällte Kupfer die Aneinanderkettung zweier den Benzolringen angehörenden Kohlenstoff-atome begünstigt, hoffte ich, dass am diazotirten 2,2'-Diaminobiphenyl ein neuer Zusammenschluss beider Ringe durch Einwirkung der Kupferpaste unter Bildung des Biphenyls gemäss dem Schema:



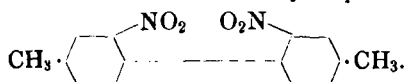
möglich sein würde. Im ungünstigsten Falle durfte man erwarten, dass die Reaction ein 2,2'-Dichlorbiphenyl ergeben würde, welches durch Einwirkung von Metallen, wie Kupfer, Silber oder Natrium, eventuell bei hohen Temperaturgraden, in Biphenylen sich überführen lassen würde. Die dahin zielenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen; eines von den Experimenten hat indessen unverhofft Carbazol ergeben, und darüber soll hier kurz berichtet werden.

Diazotirt man 9.4 g ( $\frac{1}{20}$ -Grammmolekel) 2,2'-Diaminobiphenyl in stark saurer Lösung, nämlich in 100 ccm roher Salzsäure, 50 ccm Wasser und ca. 200 g kleiner Eisstückchen mit 100 ccm normaler Natriumnitritlösung bei Temperaturen unter  $-5^\circ$  und giesst die Diazolösung unter heftigem Umrühren auf frisch aus 50 g Kupfersulfat durch Zinkstaub ausgefälltes Metall, unter Beobachtung einer  $-2^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur, so tritt eine heftige Entwicklung von Stickstoff ein, und aus dem Reactionsproducte lässt sich, wengleich nur

sehr langsam, wegen seiner Schwerflüchtigkeit im Wasserdampfstrom, Carbazol vom Schmp. 238° in geringen Mengen abtreiben.

Diese Bildungsweise des Carbazols beansprucht, besonders mit Rücksicht auf die Arbeiten von Täuber<sup>1)</sup>, welcher dasselbe aus Diaminobiphenyl durch Einwirkung von Säuren bei 200°, oder aus der Tetrazoverbindung des Biphenyls durch Kaliumsulfhydrat erhalten hat, sowie angesichts der Entstehung des Biphenylenoxyds aus dem Tetrazobiphenyl beim Kochen, ein besonderes Interesse, und soll deswegen zum Gegenstand näherer Untersuchung werden.

2.2'-Dinitro-4.4'-dimethylbiphenyl,



Die günstigen Resultate, welche bei der Darstellung des Dinitrobiphenyls aus *o*-Nitranilin erhalten wurden, haben mich zur Erweiterung jener Methode auf das nächste Homologe, das *m*-Nitro-*p*-Toluidin, veranlasst. Ich habe dabei dasselbe Dinitrobitolyl erhalten, welches im Ullmann'schen Patente erwähnt ist.

Die Bedingungen zur Darstellung des 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethylbiphenyls waren dieselben wie bei der Grundsubstanz, nur die zur Reaction verwandte Quantität des Nitrotoluidins musste entsprechend geändert werden, statt 276 g wurden hier 300 g verwendet. Die Ausbeute an reinem Product betrug über 66 pCt. des angewandten *m*-Nitro-*p*-Toluidins. Zur Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt.

0.145 g Subst.: 13.5 ccm N (22°, 734 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_4$ . Ber. N 10.29. Gef. N 10.17.

2.2'-Dinitro-4.4'-dimethylbiphenyl krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 140°. In Wasser ist der Körper sehr schwer löslich, praktisch unlöslich in Ammoniak, Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol und Eisessig. Charakteristisch für den neuen Körper ist seine grosse Lichtempfindlichkeit; in directem Sonnenlichte wird er im Verlauf einer Stunde dunkelbraun. Diese Eigenschaft ist um so mehr auffallend, als das Dinitrobiphenyl unter gleichen Umständen keine Veränderung erleidet.

2.2'-Diamino-4.4'-dimethylbiphenyl,  $[NH_2.C_6H_3(CH_3)-]_2$ .

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Dinitrodimethylbiphenyl unter ähnlichen Bedingungen, wie sie früher für das Diaminobiphenyl angegeben wurden, in das Diamino-dimethylbiphenyl über-

<sup>1)</sup> Ernst Täuber, diese Berichte 24, 200 [1891]; 26, 1703 [1893].



geführt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper Stäbchen und concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmp. 120°.

0.1856 g Subst.: 21.9 ccm N (22°, 733 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ . Ber. N 13.21. Gef. N 12.86.

Der neue Körper ist in organischen Solventien leicht löslich, verhältnissmässig schwer löst er sich in Ligroin. In heissem Wasser ist er sehr schwer löslich. Der Körper hat basischen Charakter; sein Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind in Wasser äusserst leicht löslich. Das Chlorhydrat bildet mit Platin- und Gold-Chlorid Doppelsalze.

2.2'-Diformylamino-4.4'-dimethylbiphenyl,  
 $[COH.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$ .

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in derben Krystallen oder Nadeln, die bei 185° erweichen und bei 187° schmelzen. Neutral; in Wasser und Aether äusserst schwer löslich, schwer löslich in heissem Benzol, löslich in Alkohol, Aceton und Essigester.

0.1642 g Subst.: 14.4 ccm N (17.5°, 735 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ . Ber. N 10.45. Gef. N 9.82.

2.2'-Diacetylamino-4.4'-dimethylbiphenyl,  
 $[CH_3CO.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$ .

Kocht man gleiche Gewichtstheile Diamino-dimethylbiphenyl und Essigsäureanhydrid einige Stunden unter Rückfluss und giesst das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich ein im Wasser untersinkendes, schwer erstarrendes Oel, wahrscheinlich das Tetracetylderivat ab, welches rascher nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Ammoniak krystallinische Structur annimmt. Es krystallisirt aus Alkohol in derben Krystallen oder in Nadeln vom Schmp. 189°. Der Körper ist neutral, in Wasser äusserst schwer, in organischen Solventien in der Hitze leicht löslich.

0.2041 g Subst.: 0.5421 g  $CO_2$ , 0.1214 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{20}N_2O_2$ . Ber. C 72.97, H 6.76.

Gef. » 72.43, » 6.61.

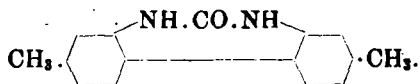
2.2'-Dibenzoylamino-4.4'-dimethylbiphenyl,  
 $[C_6H_5CO.NH.C_6H_3(CH_3)-]_2$ .

Der Körper wurde ähnlich dargestellt wie das Dibenzoylamino-biphenyl. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche wie bei dem vorhergehenden Acetylderivat. Er krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 170° schmelzen.

0.2179 g Subst.: 14 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{26}H_{24}N_2O_2$ . Ber. N 6.66. Gef. N 7.24.

## Carbonyl-2.2'-diamino-4.4'-dimethylbiphenyl,



Ein Carbonylderivat, welches hier aus 2 g Harnstoff und 7 g Base, unter gleichen Bedingungen wie beim Diaminobiphenyl dargestellt wurde, ist für diese Base ähnlich charakteristisch, wie für ihr Prototyp. Es krystallisirt aus Eisessig in schneeweißen, wolligen Nadeln, vom Schmp. 339°, welche  $\frac{1}{2}$  Molekel Krystalleisessig enthalten. Dieser verflüchtigt sich jedoch langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch es schwer wurde, genauere Resultate zu erhalten.

0.1434 g Sbst.: 13.2 ccm N (21.5°, 740 mm). — 0.173 g Sbst. verloren bei 120° 0.021 g Eisessig.

$C_{15}H_{14}N_2O + \frac{1}{2}C_2H_4O_2$ . Ber. N 10.45,  $C_2H_4O_2$  11.19.

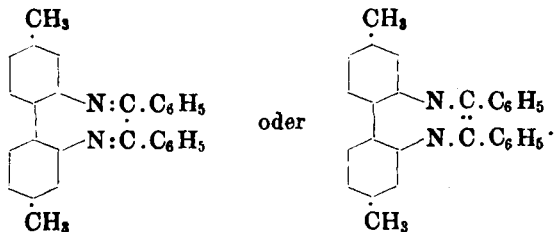
Gef. » 10.17, » 12.15.

0.1475 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 15.8 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O$ . Ber. N 11.76. Gef. N 11.74.

In den Löslichkeitsverhältnissen und der Sublimationsfähigkeit ähnelt der Körper dem Carbonyldiaminobiphenyl; an Eisessig erfordert er ca. das zwei- bis drei-fache Quantum zur Lösung.

## Benzil-2.2'-diamino-4.4'-dimethylbiphenyl,



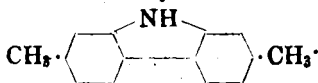
Die Einwirkung von Benzil,  $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ , auf 2.2'-Diamino-4.4'-dimethylbiphenyl ergibt ein Condensationsproduct, ähnlich demjenigen, welches von E. Täuber<sup>1)</sup> beim 2.2'-Diaminobiphenyl beobachtet und beschrieben wurde. Zur Darstellung desselben müssen gleiche Gewichtstheile beider Componenten über freiem Feuer oder im Metallbade eine halbe Stunde auf 220° erhitzt werden. Die glasige Reactionsmasse wird vorerst zur Entfernung unverändert gebliebener Bestandtheile mit heissem Alkohol erschöpft und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Der Körper bildet blaugelbe Nadeln und Stäbchen vom Schmp. 242°. Er ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, löslich mit gelber Farbe in concentrirter

<sup>1)</sup> Ernst Täuber, diese Berichte 25, 3287 [1892]; 26, 1704 [1893].

Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser in gelben Flocken ausgefällt. In siedendem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aceton äusserst schwer löslich, leichter löslich in Benzol und Eisessig.  
0.128 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{28}H_{22}N_2$ . Ber. N 7.23. Gef. N 6.87.

#### 4.4'-Dimethylcarbazol.



Wie ich schon im Vorhergehenden angedeutet habe, beschrieb E. Täuber<sup>1)</sup> in einer seiner Arbeiten eine neue Synthese des Carbazols, welche durch Wechselwirkung von diazotirtem Diaminobiphenyl mit Kaliumsulfhydrat erreicht wurde. In der Absicht, ein neues Dimethylcarbazol darzustellen, studirte ich dieselbe Reaction am 2.2'-Diamino-4.4'-dimethylbiphenyl, erhielt jedoch dabei, wahrscheinlich in Folge einer geringfügigen Modification des ursprünglichen Verfahrens, etwas abweichende Resultate; ich isolirte allerdings schliesslich das gesuchte 4.4'-Dimethylcarbazol, daneben bildeten sich aber auch andere, niedriger schmelzende, vorläufig noch nicht näher erforschte Körper, vielleicht das Dimethylbiphenylen-Oxyd und -Sulfid.

Meine Versuche wurden wie folgt angestellt: 10.6 g Diaminodimethylbiphenyl (d. i.  $\frac{1}{20}$  Grammmol.) wurden in 20 ccm roher Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst und nach Abkühlen auf  $-5^\circ$  mit 100 ccm normaler Natriumnitritlösung diazotirt. Gleichzeitig wurde eine Kaliumsulfhydratlösung durch Sättigen von 50 ccm dreissigprocentiger Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und Vermischen mit dem gleichen Volumen derselben reinen Kalilauge bereitet. Nachdem auch diese Lösung sich auf  $-5^\circ$  abgekühlt hatte, wurde die Diazolösung unter kräftigem Rühren in dieselbe eingetragen. Unter starkem Schäumen erfolgte die Bildung eines hell-schwefelgelben, flockigen Niederschlages. In diesem Stadium der Manipulation erhitze Täuber sein Product auf dem Wasserbade, ich liess dagegen meines bei Zimmertemperatur einige Stunden ruhig stehen, sammelte den Niederschlag am Faltenfilter und trocknete es auf porösen Porzellanplatten. Der Körper, dessen Gewicht sich auf ca. 10 g belief, war kein Dimethylcarbazol, sondern höchst wahrscheinlich ein intermediäres Product; es schmolz unter starkem Schäumen schon bei  $50-70^\circ$  und löste sich äusserst leicht in Benzol, Alkohol und Aether. Unterwirft man diesen Körper der trocknen Destillation, so entwickelt er nach Schwefelammonium riechende Gase und ergiebt ein anfangs klebriges, bald jedoch krystallinisch erstarrendes Destillat, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $283^\circ$  schmolz.

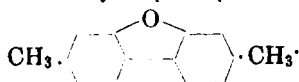
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1703 [1893].

0.1447 g Sbst.: 9.6 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{14}H_{18}N$ . Ber. N 7.18. Gef. N 7.25.

Dieses neue Dimethylcarbazol ist von indifferentem Charakter; es bildet lebhaft glänzende, weisse Nadeln, welche in Wasser spurenweise, in organischen Solventien mässig löslich sind. Seine alkoholischen Lösungen zeigen die Fichtenspahnreaction, jedoch weniger intensiv als das Indol und seine näheren Derivate. Die vorläufig constatirte Ausbeute an dem neuen Körper beträgt ca. 15 pCt. vom angewandten Diaminodimethylbiphenyl; es ist jedoch möglich, dass die aus den Mutterlaugen krystallisirenden, niedriger, zwischen 80—100° schmelzenden Körper noch etwas Dimethylcarbazol enthalten. Die nähere Erforschung dieser Reaction steht noch aus.

4.4'-Dimethylbiphenylenoxyd,



Gelegentlich der Versuche zur Synthese eines neuen Kohlenwasserstoffes, des Biphenylens, wurde wie schon im Vorhergehenden dargelegt ist, ein neuer Weg zur Bildung des Carbazols aufgefunden; bei den Versuchen zur Darstellung des homologen Kohlenwasserstoffes, des Dimethylbiphenylens, beobachtete ich die Entstehung des Dimethylbiphenylenoxyds; der Körper trat nämlich als Zersetzungsproduct des diazotirten Diaminodimethylbiphenyls durch Kupferpaste auf. Täuber und Halberstadt<sup>1)</sup> haben schon früher durch Zersetzung der Diazolösung des Diaminobiphenyls im Wasserbade das Biphenylenoxyd dargestellt; ich constatirte, dass dieselbe Reaction auch am dimethylirten Körper durchführbar ist; vorläufig will ich jedoch diejenigen Bedingungen schildern, unter welchen ich ursprünglich das 4.4'-Dimethylbiphenylenoxyd gewonnen habe.

5.3 g Diaminodimethylbiphenyl wurden in 10 ccm roher Salzsäure und 40 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Eisstückchen gelöst, durch Eis und Kochsalzmischung abgekühlt und mit einer gesättigten Lösung von 3.6 g Natriumnitrit diazotirt. Diese Lösung wurde auf (aus 25 g  $CuSO_4$ ) frisch gefälltes Kupfer eingegossen und nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur im Dampfstrom destillirt. Langsam geht in das Destillat ein angenehm riechender, schon im Kühlrohr erstarrender Körper über, welcher aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 82° auskrystallisirt.

0.2005 g Sbst.: 0.6329 g  $CO_2$ , 0.1063 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{12}O$ . Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 86.09, » 5.89.

<sup>1)</sup> Ernst Täuber und Egmont Halberstadt, diese Berichte 25, 2745 [1892].

Der neue Körper ist von neutralem Charakter, in organischen Solventien leicht löslich, in Wasser praktisch unlöslich.

Da nach den bei Biphenylderivaten gesammelten Erfahrungen unter analogen Umständen Carbazol entstand, ist nicht ausgeschlossen, dass auch hier Dimethylcarbazol aus der Diazolösung der Base durch Kupferpaste entstehen wird. Die Bedingungen, welche diese Reactionen regeln, sollen noch eingehend untersucht werden.

Lemberg, September 1901. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 499. A. Hantzsch und E. Jochem: Zur Zersetzung der Diazoniumsalze durch Alkohole.

(Eingegangen am 5. October 1901.)

Diese vielfach untersuchte Reaction, die bekanntlich aus Diazoniumsalzen theils Phenoläther, theils Benzolkohlenwasserstoffe erzeugt, ist von uns deshalb nochmals und zwar möglichst quantitativ studirt worden, weil in zwei etwa gleichzeitig erschienenen Arbeiten gewisse Widersprüche betreffs der Mengenverhältnisse der auftretenden Phenoläther und Kohlenwasserstoffe enthalten sind, welche erklärt bzw. beseitigt werden sollten.

Nach den im hiesigen Laboratorium von E. Spear<sup>1)</sup> ausgeführten Versuchen sollen aus Benzoldiazoniumchlorid durch absoluten Methylalkohol bzw. Aethylalkohol nur rund 20–25 pCt. der berechneten Menge Anisol bzw. Phenetol entstehen. Aus *p*-Bromdiazoniumchlorid wurden nur geringe Mengen, aus Tribromdiazoniumsulfat nur Spuren bromirter Phenoläther, also in zunehmender Menge bromirte Benzole erhalten.

I. Remsen und seine Schüler, besonders F. K. Cameron<sup>2)</sup>, erhielten dagegen — allerdings meist aus Diazoniumsulfaten (aber auch aus Diazoniumchloriden) und Methylalkohol — weit mehr, in der Regel 50 bis über 60 pCt. Anisol; Cameron speciell hat sogar aus *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumsulfaten und Methylalkohol gar kein Chlor- bzw. Brom-Benzol gewinnen können.

Die zur möglichst quantitativen Untersuchung der Reactionproducte erforderlichen grösseren Mengen von reinen Diazoniumchloriden konnten weder durch Diazotirung nach Griess<sup>3)</sup> mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2537 [1900].

<sup>2)</sup> Americ. chem. Journ. 9, 337 [1887]; 15, 235 [1894]; 20, 239 [1898].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 137, 39.