

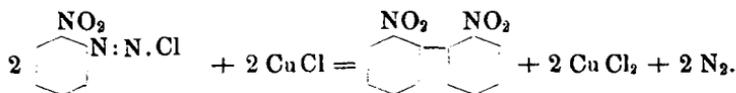
566. F. Ullmann und W. Russel Forgan:
Ueber Biphenylderivate.

(Eingegangen am 6. November 1901.)

Gelegentlich der Darstellung von *o*-Chlornitrobenzol aus *o*-Nitroanilin, nach der von dem Einen¹⁾ von uns angegebenen Methode, beobachteten wir, dass die Ausbeute an *o*-Chlornitrobenzol zufälliger Weise sehr gering und als Hauptproduct ein brauner, krystallinischer, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Körper entstanden war. Derselbe erwies sich als chlorfrei, schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 124° und war in allen Eigenschaften identisch mit dem von Täuber zuerst dargestellten Dinitrobiphenyl, für das wir²⁾ vor Kurzem eine einfache Herstellungsmethode angegeben haben³⁾.

Bei dem weiteren Studium dieser Diazoreaction zeigte es sich nun, dass man das Dinitrobiphenyl als Hauptproduct erhalten kann, wenn man die Reihenfolge der Sandmeyer'schen Reaction in umgekehrter Weise ausführt, d. h. eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure zu der kalten Diazolösung hinzufügt.

Auf 2 Moleküle Nitrodiazobenzolchlorid werden ungefähr 2 Moleküle Cuprochlorid verbraucht, wobei Letzteres in Cuprichlorid übergeführt wird.



Das Biphenylderivat bildet sich bei dieser Arbeitsweise als Hauptproduct, während die entsprechenden Chlorderivate in untergeordnetem Maassstabe entstehen. Letztere lassen sich zudem mittels Kupferpulver²⁾ ebenfalls in die entsprechenden Biphenylderivate verwandeln, wodurch diese Chlorverbindungen auf das Vortheilhafteste verwerthet werden können.

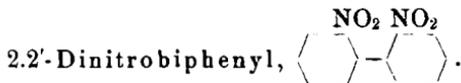
¹⁾ Diese Berichte 29, 1879 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2176 [1901].

³⁾ St. von Niementowski hat, wie ich aus dem soeben eingetroffenen Heft No. 13, S. 3325 dieser Berichte entnehme, die Bildung von Dinitrobiphenyl aus *o*-Nitrodiazobenzolchlorid ebenfalls beobachtet. Die ersten diesbezüglichen Veröffentlichungen sind aber mein D. R.-P. No. 126961 (eingegangen am 21. Januar 1901, ausgelegt am 25. Juli 1901) und mein französisches Patent No. 309467 vom 25. Januar 1901. Des Weiteren sind die in der vorliegenden Arbeit mitgetheilten Versuche bereits in der unter meiner Leitung ausgeführten, von der Facultät am 22. März 1901 angenommenen Doctorarbeit des Hrn. W. R. Forgan: »Sur une nouvelle préparation des dérivés ortho-nitrés du biphenyl«, beschrieben.

Die Umsetzung mit Cuprochlorid geht glatt vor sich und liefert gute Ausbeuten, entgegen den Angaben Niementowski's¹⁾, der allem Anschein nach die richtigen Bedingungen nicht auffinden konnte.

Die zu den Versuchen nöthige Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure kann entweder aus Cuprichlorid und Kupfer (am besten Kupferbronze), oder durch directes Auflösen des technischen Cuprochlorids hergestellt werden.

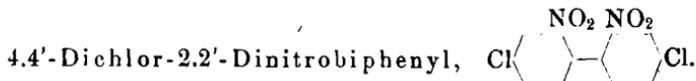
Experimenteller Theil.



13.8 g *o*-Nitroanilin werden mit 7 g Natriumnitrit + 60 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.17) in bekannter Weise diazotirt, und in die filtrirte, durch Einwerfen von Eisstücken auf 0° abgekühlte Diazolösung lässt man unter starkem Rühren eine kalte Lösung von 11 g Cuprochlorid in 40 ccm Salzsäure langsam einfließen. Die ersten Tropfen der Cuprochloridlösung bewirken sofort eine Trübung der Diazoflüssigkeit; unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheiden sich gelbe Flocken aus, die sich allmählich an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse vereinigen. Man rührt nun so lange, bis die Lösung wieder klar geworden ist, filtrirt das ausgeschiedene Gemisch von Chlornitrobenzol und Dinitrophenyl an der Pumpe mittels Leinwandfilter ab und unterwirft den Rückstand der Destillation mit Wasserdampf, wobei das *o*-Chlornitrobenzol als gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel übergeht. (Ausbeute 2.5 g = 17 pCt. der Theorie.) Der nichtflüchtige Rückstand (7.6 g = 68 pCt. der Theorie) schmilzt nach dem Trocknen bei 120° und liefert nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig reines, bei 124° schmelzendes *o*-Dinitrophenyl.

0.1520 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{12}H_8N_2O_4$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.76.



Die in bekannter Weise aus 8.6 g 4-Chlor-2-Nitroanilin, 30–35 ccm Salzsäure und 3.6 g Natriumnitrit hergestellte, kalte, klare Diazolösung wird bei 0° mit einer Lösung von 5 g Cuprochlorid in 25 g Salzsäure zersetzt. Aus dem Gemenge von 2.5-Dichlornitrobenzol und Dichlor-dinitrophenyl wird Ersteres mit Wasserdampf übergetrieben (2.7 g vom Schmp. 54.5°), während 6.2 g = 59 pCt. der Theorie des Biphenylderivates zurückbleiben. Dasselbe schmolz bei 134°, nach dem

¹⁾ Diese Berichte 34, 3327 [1901].

Umkrystallisiren aus Alkohol bei 136° und erwies sich im Uebrigen in all seinen Eigenschaften identisch mit dem aus 2.5-Dichlornitrobenzol und Kupfer¹⁾ dargestellten Product.

0.1010 g Stbst.: 8.4 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 9.31.

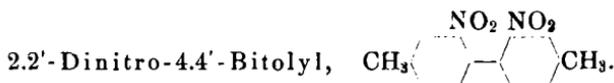


Das auf analoge Weise aus 3-Chlor-6-Nitroanilin (Schmp. 125°) in einer Ausbeute von 50 pCt. erhaltene isomere Dichlordinitrobiphenyl bildet schöne, glänzende, schwach gelbbraun gefärbte Krystallnadeln, die bei 170° schmelzen, leicht in warmem Eisessig und schwer in Alkohol löslich sind. Von Aether und Ligroin werden dieselben sehr wenig aufgenommen.

0.1680 g Stbst.: 13 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 8.88.

Als Nebenproduct entstand in einer Ausbeute von 15 pCt. das bei 33° schmelzende 2.4-Dichlornitrobenzol.



In ganz vorzüglicher Ausbeute entsteht vorstehende Verbindung aus dem 3-Nitro-4-Toluidin ($CH_3:NO_2:NH_2:1:3:4$). Zu diesem Zwecke löst man 8.6 g Nitrotoluidin in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser, giesst die Lösung auf Eis, diazotirt mit 3.6 g Natriumnitrit, gelöst in 15 ccm Wasser, und zersetzt schliesslich die kalte, klare Diazolösung, durch langsames Zutropfen der salzsauren Lösung von 5 g Cuprochlorid in bekannter Weise.

Nach dem Abfiltriren des Niederschlages und Abtreiben des 4-Chlor-3-Nitrotoluols (1 g) mit Dampf hinterbleibt das Dinitroditolyl (6 g = 88 pCt. der Theorie). Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schöne, gelbbraune Krystalle, die bei 141° (corr.) schmelzen (St. v. Niementowski giebt 140° an), in Aether und Ligroin sehr schwer, leicht aber in warmem Eisessig und Benzol löslich sind²⁾.

¹⁾ Ullmann und Bielecki, diese Berichte 34, 2151 [1901].

²⁾ Die HHrn. F. Reverdin und P. Crépieux machten uns nachträglich darauf aufmerksam, dass sie bereits bei der Darstellung des Chlornitrotoluols (diese Berichte 33, 2500 [1900]) die Bildung eines bei 141° schmelzenden Nebenproductes beobachtet haben, welches, wie ein Vergleich der Eigenschaften, der uns freundlichst zur Verfügung gestellten Substanz ergab, mit unserem Dinitroditolyl identisch ist.

0.1475 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 735 mm).

C₁₄H₁₉O₄N₂. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.91, » 4.44, » 10.07.

In Gemeinschaft mit Hrn. L. Frenzel hat der Eine von uns die im Vorstehenden beschriebene Reaction weiter verfolgt und auf andere aromatische Amine ausgedehnt. Es lieferten hierbei *m*-Nitroanilin, *p*-Nitroanilin, *m*-Nitro-*o*-Toluidin, *o*-Nitroanilin-*p*-sulfosäure relativ glatt die entsprechenden Biphenylderivate, während Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *o*-Chloranilin hauptsächlich Azoderivate lieferten. Die Untersuchung wird noch weiter fortgesetzt.

Genf, den 2. November 1901. Universitätslaboratorium.

567. J. Mai: Ueber Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat.

(Eingegangen am 12. November 1901.)

Zur Darstellung grösserer Mengen von Stickoxydul beabsichtigte ich, Ammoniumnitrat in einem hoch siedenden Lösungsmittel zu erhitzen, um durch diese Verdünnung die Zersetzung des Salzes gleichmässiger zu gestalten und Explosionen, die hier und da am Ende auftreten sollen, zu vermeiden. Als gute Lösungsmittel erwiesen sich im Allgemeinen hydroxylreiche, organische Verbindungen, wie Glycerin, Mannit, Pyrogallol, Glucose etc. Für meine Versuche verwendete ich Glycerin conc. puriss. vom spec. Gew. 1.26, wobei freilich die Gefahr einer oxydativen Wirkung des Ammoniumnitrates vor auszusehen war.

Glycerin und Ammoniumnitrat.

In einem Destillationskolben werden 50 g Glycerin mit 25 g Ammoniumnitrat erwärmt, wobei sich Letzteres beim Schütteln leicht auflöst. Bei höherem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit gelb, und im weiteren Verlaufe nimmt sie einen charakteristisch rothen Ton an. Sobald das in die Lösung tauchende Thermometer auf 190° gestiegen ist, treten Gasblasen auf, die sich schnell vermehren. Jetzt muss die Flamme entfernt werden, da die Reaction eine Zeit lang von selbst weiter geht, bis die Temperatur auf 150° gesunken ist. Nun genügen 160—170°, um einen gleichmässigen Gasstrom zu erzielen. In diesem Stadium kann man den Versuch jeder Zeit unterbrechen und von Neuem beginnen. Schon über 100° fängt dann die Entwicklung an und wird bei ca. 165° constant. Höhere Temperaturen als 170° soll man möglichst vermeiden, nachdem die Reaction einmal eingeleitet ist. Bei der qualitativen Prüfung erwies sich das Gas im Wesentlichen als