

Mittheilungen.

112. F. Ullmann und L. Frentzel:¹⁾

Ueber die Einwirkung von Cuprochlorid auf Aryldiazoniumsalze.

(Eingegangen am 27. Januar 1905.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. R. Förgan²⁾ die Bildung von Biphenyl-Derivaten bei der Zersetzung von *o*-Nitrophenyldiazoniumsalzen mit einer salzsäuren Lösung von Cuprochlorid beobachtet²⁾. Wir haben nun diese Reaction weiter verfolgt und auf andere aromatische Amine ausgedehnt.

Versetzt man die wässrige Lösung der aus Anilin, *o*- und *p*-Toluidin erhaltenen Aryldiazoniumsulfate mit einer kalten Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure, so bilden sich hauptsächlich die entsprechenden Halogenderivate. In geringer (ca. 7 pCt) Menge entstehen die Azokörper³⁾ und ferner beträchtliche Mengen Harz. 2-, 3-, 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin-4-sulfensäure, 2-Nitro-4-toluidin und 3-Nitro-2-toluidin geben hauptsächlich die entsprechenden Biphenyl-Derivate. Aus dem 4-Nitro-2-toluidin und dem 5-Nitro-2-toluidin wurde ein Gemenge von Biphenyl- und Azo-Derivat erhalten. Als Nebenproduct bildet sich immer eine gewisse Menge des entsprechenden Chlorderivates, nur aus der Nitroanilinsulfensäure entsteht, in fast quantitativer Ausbeute, die Dinitrobiphenyldisulfensäure.

Die Resultate decken sich theilweise mit den von D. Vorländer und F. Meyer⁴⁾ bei der Zersetzung aromatischer Diazoniumsalze mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung gemachten Beobachtungen. Jedoch sind die Ausbeuten an Azoderivaten aus Anilin, *o*- und *p*-Toluidin nach der Vorländer'schen Methode bedeutend besser; *p*-Nitroanilin liefert nach beiden Verfahren annähernd gleich viel Dinitrobiphenyl, und das Verhalten der übrigen Basen ist nur von uns allein untersucht, sodass ein Vergleich nicht möglich war.

Experimenteller Theil.

2,2'-Dinitro-biphenyl.

Zu der aus 30 g *o*-Nitroanilin, 45 g concentrirter Schwefelsäure, 60 ccm Wasser und 15.3 g Natriumnitrit erhaltenen klaren Diazolösung, fügt man eine kalte Lösung von 21.6 g Cuprochlorid in

¹⁾ Thèse, Genève 1902.

²⁾ Diese Berichte **34**, 3802 [1901].

³⁾ Vergl. auch A. Hantzsch und J. W. Blagden, diese Berichte **33**, 2556 [1904]

⁴⁾ Ann. d. Chem. **320**, 122 [1901].

100 ccm concentrirter Salzsäure unter kräftigem Rühren hinzu. Unter starker Stickstoffentwicklung wird die Masse braun, und zugleich scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag aus. Wenn die Flüssigkeit grün geworden ist, wird das Reactionsproduct abgesaugt. Durch Destillation desselben mit Wasserdampf konnten 9 g *o*-Chlornitrobenzol aus dem Destillat gewonnen werden, während der Rückstand, 17.6 g, aus fast reinem 2.2'-Dinitrobiphenyl bestand.

Die Ausbeuten sind also etwas höher als die s. Z. 1) beim Arbeiten in salzsaurer Lösung erhaltenen.

3.3'-Dinitro-biphenyl,

Unterwirft man 30 g *m*-Nitroanilin genau dem beim *o*-Derivat angegebenen Reactionen, so erhält man aus dem rothbraunen Reactions- gemisch 5.8 g bei 45° schmelzendes *m*-Chlornitrobenzol und 23 g 3.3'-Dinitrobiphenyl, was einer Ausbeute von 87 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man dasselbe in schönen, gelben Nadeln, die bei 200° schmelzen und alle Eigenschaften des nach anderen Methoden dargestellten Dinitrobiphenyls besitzen. Für die Herstellung dieser Substanz dürfte vorstehendes Verfahren dem von Brunner und Otto N. Witt²⁾, sowie von F. Ullmann und J. Bielecki³⁾ aufgefundenen vorzuziehen sein.

0.1911 g Sbst.: 20 ccm N (22°, 723 mm).

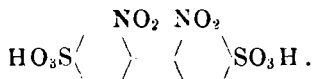
$C_{12}H_8N_2O_4$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.33.

Verwendet man schliesslich 30 g *p*-Nitroanilin, so erhält man 13.3 g *p* Chlornitrobenzol und 14.3 g 4.4'-Dinitro-biphenyl. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man gelbe, bei 237° schmelzende Nadeln, welche die Eigenschaften des 4.4'-Dinitrobiphenyls besitzen.

0.1974 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{12}H_8N_2O_4$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.41.

2.2'-Dinitro-biphenyl-4.4'-disulfonsäure,



Trägt man die nach den Angaben von R. Nietzki und Zd. Lerch⁴⁾ aus 23 g Baryumsalz der 2-Nitroanilin-4-sulfonsäure dargestellte Nitrodiazobenzolsulfosäure in eine Lösung von 8 g Cuprochlorid in 80 ccm concentrirter Salzsäure in kleinen Portionen ein, so geht die Diazosäure unter heftiger Stickstoffentwicklung mit brauner Farbe in Lösung. Man verdünnt hierauf die Flüssigkeit stark mit Wasser, fällt das Kupfer durch Einleiten von

1) Diese Berichte 34, 3803 [1901].

2) Diese Berichte 20, 1028 [1897].

3) Diese Berichte 34, 2177 [1901].

4) Diese Berichte 21, 3221 [1888].

Schwefelwasserstoff aus und dampft das gelbe Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist. Die Dinitrobiphenyldisulfonsäure hinterbleibt hierbei als braune Masse. Dieselbe wird mit Wasser aufgenommen und in der Siedehitze mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Kaliumsalz der 2,2'-Dinitrobiphenyl-4,4'-disulfonsäure in schönen, gelben Krystallblättchen fast vollständig aus (17.5 g). Dieselben sind sehr schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser mit gelber Farbe löslich. Alkohol löst nur geringe Mengen davon auf.

0.1548 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 724 mm). — 0.4180 g Sbst.: 0.1533 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_6O_7N_2K_2S_2$. Ber. N 5.84, K 16.25.

Gef. » 5.62, » 16.44.

3,3'-Dinitro-4,4'-bitolyl.

Zur Herstellung vorstehender Verbindung wurde die nach den Angaben von Nölting und Collin¹⁾ durch Nitrirung von 40 g *p*-Toluidin erhaltene schwefelsaure Lösung von 2-Nitro-4-toluidin auf 2500 g Eis gegossen, mit 28 g Natriumnitrit diazotirt und hierauf eine Lösung von 37 g Cuprochlorid in 250 ccm roher Salzsäure langsam unter Rühren hinzugefügt. Hierbei scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der abgesaugt wird.

Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man daraus 9.5 g *o*-Nitro-*p*-chlortoluol vom Schmp. 37°. Als Rückstand hinterbleiben 31 g (61 pCt.) rohes Dinitrobitolyl als braune krystallinische Masse. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man das Product in schwach braunen, bei 175.5° schmelzenden Krystallen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich selbst in der Siedehitze in Ligroin, Aether und Alkohol. Benzol und Eisessig nehmen, besonders beim Kochen, reichliche Mengen auf.

0.1555 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.37.

6,6'-Dinitro-2,2'-bitolyl.

Gelegentlich der Umwandlung des 3-Nitro-*o*-toluidins in das Chlornitrotoluol ($CH_3:NO_2:Cl = 1:3:2$) mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaction, beobachteten F. Reverdin und P. Crépieux²⁾ das Auftreten eines mit Wasserdampf nicht flüchtigen Productes, das bei 106° schmilzt. Dasselbe besteht, wie wir fanden, aus Dinitrobitolyl.

Wir erhielten bei der Zersetzung der aus 13.5 g 3-Nitro-*o*-toluidin dargestellten schwefelsauren Diazolösung, neben dem Bitolylderivat, 6 g 3-Nitro-2-chlortoluol, das wir mittels Naturkupfer C³⁾ in Dinitrobitolyl verwandelten.

¹⁾ Diese Berichte 17, 623 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2500 [1900].

³⁾ Vergl. F. Ullmann und J. Bielecki, diese Berichte 34, 2177 [1901].

Die Gesamtausbeute an reinem 6.6'-Dinitro-2.2'-bitolyl betrug 8 g (66 pCt der Theorie). Dasselbe schmilzt bei 110°, bildet kleine gelbe Nadeln, die gut von siedendem Alkohol und Benzol, schwer von Ligroin gelöst werden.

0.1462 g Sbst.: 13.6 ccm N (26°, 737 mm). — 0.1497 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₁₄H₁₂N₂O₄. Ber. C 61.77, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.83, » 4.55, » 10.34.

5.5'-Dinitro-2.2'-bitolyl.

Der aus 30 g *o*-Toluidin nach den Angaben von F. Ullmann¹⁾ erhaltene Krystallbrei von schwefelsaurem 4-Nitrotoluidin wird durch Hinzugabe einer Lösung von 20 g Natriumnitrit diazotirt und die klare Flüssigkeit durch 28 g Cuprochlorid, gelöst in 200 ccm roher Salzsäure, zersetzt. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus. Derselbe besteht aus einem Gemenge von *p*-Nitro-*o*-chlortoluol, Dinitrobitolyl und Dinitroazotoluol.

Durch Behandeln mit Wasserdampf kann man daraus 7.6 g Chlorderivat gewinnen, vom Schmelzpunkt 65.5°. Der rothbraune, nicht flüchtige krystallinische Rückstand wiegt 31.5 g. Durch Auskochen mit Eisessig geht das Dinitrobitolyl in Lösung, während das Azoderivat als rothes Krystallpulver zurückbleibt. Aus der essigsäuren Lösung scheidet sich das 5.5'-Dinitro-2.2'-bitolyl in gelbbraunen Nadeln aus, die bei 173° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Ligroin; siedender Alkohol löst sie schwierig, und Eisessig sowie Benzol nehmen sie in der Kochhitze in reichlicher Menge auf. Die Ausbeute betrug 60 pCt. der Theorie.

0.1467 g Sbst.: 14.5 ccm N (22°, 719 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₄. Ber. N 10.29. Gef. N 10.60.

Das ungelöst gebliebene rothe



wird aus Nitrobenzol oder siedendem Toluol umkrystallisirt und hierbei in rothen schönen Nadeln erhalten, die bei 273° schmelzen. Sie sind so gut wie unlöslich in Aether und Ligroin und werden von Alkohol, Benzol und Toluol in der Siedehitze sehr schwer mit Orangefarbe gelöst. Die Ausbeute betrug 20 pCt. der theoretisch möglichen.

0.0998 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 730 mm).

C₁₄H₁₂N₄O₄. Ber. N 18.66. Gef. N 18.81.

¹⁾ Diese Berichte 35, 337 [1902].

4.4'-Dinitro-2.2'-bitolyl.

Bei der Zersetzung der aus 13.5 g 5-Nitro-*o*-toluidin erhaltenen Diazoflüssigkeit mit einer Lösung von 9 g Cuprochlorid in 75 ccm Salzsäure wurden 3.7 g (24 pCt.) 2-Chlor-5-nitrotoluol vom Schmp. 44° erhalten. Der Rückstand wog 8.5 g.

Durch Auskochen mit Alkohol konnte das Dinitrotolyl (54 pCt. der Theorie) aufgelöst werden, während das Dinitroazotoluol als rothbraune Masse (15 pCt.) zurückblieb.

Das 4.4'-Dinitro-2.2'-bitolyl schnilzt nach der Krystallisation aus Ligroin bei 170° und bildet gelbe Blättchen, die sehr schwer in Aether, schwierig in Alkohol und Ligroin, leicht in Eisessig und Benzol in der Siedehitze gelöst werden.

0.1471 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.42.

Das

4.4'-Dinitro-2.2'-azotoluol

bildet nach dem Krystallisiren aus Toluol rothbraune, bei 258° schmelzende Blättchen, die in der Siedehitze schwer von Alkohol, gut von Eisessig und Benzol und sehr leicht von Nitrobenzol gelöst werden.

0.1270 g Sbst.: 21.2 ccm N (15°, 721 mm).

$C_{11}H_{12}N_4O_4$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.54.

Genf, Januar 1905. Universitätslaboratorium.

113. Fritz Ullmann und Alfred Lehner¹⁾: Ueber Benzophenonsulfone.

(Eingegangen am 27. Januar 1905.)

Für die Herstellung der Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure und ihrer Derivate, die wegen der leichten Umwandlung in Benzophenonsulfone ein gewisses Interesse haben, fehlt es bis jetzt an einfachen, allgemeiner Anwendung fähigen Methoden.

Die Muttersubstanz, die Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure, wurde von C. Graebe und Schulthess²⁾ durch Oxydation der aus Thiophenolnatrium und *o*-Diazobenzoësäurechlorid entstehenden Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure gewonnen. Die gleiche Substanz sollte sich bei der Oxydation von Phenyl-*o*-tolylsulfon bilden. Canter³⁾ will jedoch

¹⁾ Thèse, Genève 1904.

²⁾ Ann. d. Chem. **263**, 4 [1891].

³⁾ Am. Journ. **25**, 100 [1901]; vgl. Beilstein, Ergänzungsband II, S. 901.