

670. P. G \ddot{e} lmo: Ueber Halogenderivate des *p* Amido-biphenyls und der *p'*-Amido-*p*-biphenyloxaminsäure.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 22. November 1906.)

Von den in *p'*-Stellung substituirten *p*-Amido-biphenylverbindungen war bis jetzt nur das *p*-Amido-*p'*-Oxybiphenyl bekannt, welches nach E. Täuber¹⁾ aus Benzidin durch einseitige Diazotirung und Umkochen der gebildeten Diazoverbindung erhalten wurde.

Nach E. Täuber (l. c.) geben jene aromatischen Diamine, in welchen die beiden Amidogruppen nicht die *o*-Stellung oder *m*-Stellung zu einander einnehmen, allgemein, mit salpetriger Säure behandelt, Tetrazoverbindungen. Dabei findet jedoch keine schrittweise Umwandlung der beiden Amidogruppen in Diazogruppen statt, d. h. es wird nicht bei Anwendung von nur einem Molekül salpetriger Säure auf ein Molekül Diamin zunächst nur eine Amidogruppe in die Diazogruppe übergeführt, sondern es wird vielmehr nahezu die Hälfte des Diamins in Tetrazoverbindung verwandelt und die andere Hälfte bleibt fast unverändert. Auf diese Erfahrung gestützt, gelang es ihm auch aus Benzidin, indem er ein Molekül vollkommen in die Tetrazoverbindung überführte und mit einem Molekül unveränderten Benzidin in salzsaurer Lösung combinirte, das *p*-Amido-*p'*-Diazobiphenylchlorid zu erhalten.

Diese Verbindung ergab nun ein bequem zugängliches Ausgangsproduct zur Herstellung der *p*-Amido-*p'*-halogenbiphenyle, da ja bloss die Anwendung der Sandmeyer'schen resp. Peter Griess'schen Reaction erforderlich war, um die Diazogruppe durch Halogen zu ersetzen.

Ein zweiter Weg zur Herstellung dieser *p*-Amido-*p'*-halogenbiphenyle wäre jener, bei welchem man, vom Benzidin ausgehend, eine Amidogruppe durch einen Säurerest schützt. Nabeliegend wäre es hier, die Monacetylverbindung²⁾ des Benzidins in Betracht zu ziehen. Nun entsteht aber diese Verbindung nur in geringer Menge beim Kochen von Benzidin mit Eisessig, da sich als Hauptproduct die Diacetylverbindung bildet; ausserdem ist das Monacetylbenzidin eine in jeder Beziehung zur Weiterverarbeitung sehr ungünstige Substanz, weil sie schwer krystallisirt und grosse Neigung zur Gelatinirung besitzt.

¹⁾ E. Täuber, diese Berichte 27, 2629 [1894].

²⁾ Schmidt-Schult; Ann. d. Chem. 207, 332.

Es ergibt sich aber noch ein anderer Ausweg. Nach dem D. R.-P. No. 95060¹⁾ gelingt es durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss von Benzidin mit der doppelten Gewichtsmenge Oxalsäure in wässriger Lösung, ein Wasserstoffatom der einen Amidogruppe durch den Oxalsäurerest, CO.COOH, zu ersetzen und somit eine Benzidin-Oxaminsäure herzustellen. Diese Verbindung enthält noch eine freie Amidogruppe, ist somit diazotirbar, und in ihr kann leicht die Amidogruppe durch Halogen ersetzt werden. Man erhält so halogensubstituirte Oxaminsäuren, welche mit 60 proc. Schwefelsäure in der Siedehitze verseifbar sind und ebenfalls zu den entsprechenden *p*-Amido-*p'*-halogenbiphenylen führen. Ich entschloss mich diesen letzteren Weg auch für die Herstellung dieser Halogenderivate einzuschlagen, um gleichzeitig auch den Constitutionsnachweis für die aus dem einseitig diazotirten Benzidin erhaltenen Producte zu erbringen und ausserdem auch das Verhalten der *p'*-Halogen *p*-biphenyloxaminsäuren zu studiren.

Experimenteller Theil.

A) Darstellung der *p'*-Halogen-*p* Amidobiphenyle.

1. *p*-Amido-*p'*-chlorbiphenyl.

Behufs Ersatz der Diazogruppe im *p*-Amido-*p'*-diazobiphenylchlorid durch Chlor wurde die Sandmeyer'sche Methode angewendet. Die nach E. Täuber²⁾ hergestellte Diazolösung wurde in eine 10-procentige Kupferchlorürlösung in Salzsäure bei 60° unter Rühren eintropfen gelassen, und schliesslich zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich eine braungelbe krystallinische Masse ab, welche abgesaugt und zur Entfernung des anhaftenden Kupferchlorids mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde. Die Substanz wurde dann zwei Mal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, und zur Abscheidung der Base mit Natriumcarbonat in der Wärme versetzt. Die so erhaltene Base wurde schliesslich mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Blutkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute bei Anwendung von 19 g Benzidin betrug ca. 15 g reine Base³⁾.

Das *p* Amido-*p'*-chlorbiphenyl bildet farblose Blättchen mit unregelmässiger Begrenzung und mittelstarker Doppelbrechung; bei der herrschenden Dicke bewegen sich die übernormalen Interferenzfarben in den blaugrünen Tönen der ersten Ordnung. Auf der Blättchen-

¹⁾ D. R.-P. No. 95060, Kl. 12 vom 17. November 1896 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Darstellung von Oxaminsäurederivaten der Benzidinreihe.

²⁾ E. Täuber, diese Berichte 27, 2627 [1894].

³⁾ Als Nebenproduct erhält man stets geringe Mengen von *p*, *p'*-Dichlorbiphenyl, welches als in Salzsäure unlöslich zurückbleibt und nicht weiter isolirt wurde.

ebene steht senkrecht eine spitze positive Bisectrix; Axen-Winkel in Luft $2\varepsilon = \text{ca. } 80-90^\circ$. Die Base löst sich in warmen Alkohol, Aether, Benzol, sehr leicht in Aceton und Eisessig, in Alkalien und Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in Salz- und Schwefel-Säure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 134° (corr.).

0.1530 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3969 g CO_2 , 0.0706 g H_2O . — 0.1538 g Sbst.: 9.2 ccm N (10° , 748 mm). — 0.2461 g Sbst. (nach der Kalkmethode): 0.1728 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl}$. Ber. C 70.93, H 4.93, N 6.89, Cl 17.25.
Gef. » 70.76, » 5.13, » 7.11, » 17.19.

2. Salze des *p*-Amido-*p'*-chlorbiphenyls: Das salzsaure Salz bildet weisse Blättchen, welche in Wasser sehr schwer, und in Alkohol schwer löslich sind.

0.7141 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4232 g AgCl¹⁾.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl}\cdot\text{HCl}$. Ber. HCl 15.07. Gef. HCl 14.92.

Das schwefelsaure Salz wurde aus der freien Basis durch verdünnte Schwefelsäure erhalten und bildet weisse, glänzende Blättchen, welche in Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Alkohol sehr schwer löslich sind.

0.6311 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2882 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. H_2SO_4 19.44. Gef. H_2SO_4 19.21.

3. Acetylproducte des *p*-Amido *p'*-chlorbiphenyl. 4 g *p*-Amido-*p'*-chlorbiphenyl wurden mit 10 g Eisessig und 5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht, dann die Reaktionsmasse in Wasser eingegossen, und die so erhaltene weisse krümlige Masse aus verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Die Acetylverbindung bildet farblose prismenförmige Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in verdünnten Alkohol und in Essigsäure löslich sind und den Schmp. 245° (corr.) zeigen.

0.1416 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3549 g CO_2 , 0.0623 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NCl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. Ber. C 68.57, H 4.89.
Gef. » 68.35, » 4.89.

4. *p*-Amido-*p'*-brombiphenyl.

Behufs Ersatz der Diazogruppe im *p*-Amido-*p'*-diazobiphenylchlorid durch Brom, wurde ebenfalls die Sandmeyer'sche Reaction in Anwendung gebracht. Die Diazolösung wurde in eine stark schwefelsaure, 50-procentige, warme Lösung von Kupferbromür unter Rühren einfließen gelassen, und schliesslich zum Sieden erhitzt.

Das erhaltene Rohproduct wurde aus verdünnter Salzsäure zwei Mal umkrystallisirt, mit Alkalicarbonat in der Wärme zerlegt, und

¹⁾ Bei diesen sowie allen folgenden Analysen der Salze, wurde stets dasselbe mit Alkalicarbonat in der Wärme zerlegt, und das Halogenalkali resp. Alkalisulfat mit Silbernitrat, bezw. Baryumchlorid bestimmt.

die freie Basis aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt. Die Ausbeute aus 20 g Benzidin betrug 9—10 g reines *p*-Amido-*p'*-brombiphenyl¹⁾.

Die Base bildet gelbe Blättchen von denselben Eigenschaften wie das Chlorproduct. Die rothgelbe Farbe des Pulvers ist im durchfallenden Licht nicht zu bemerken. Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ scheint etwas stärker zu sein.

Die Substanz löst sich nicht in Wasser, hingegen in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton ziemlich leicht und zeigt den Schmp. 145^o (corr.).

0.1436 g Sbst. (bei 100^o getrocknet): 0.3042 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.2146 g Sbst.: 10.8 ccm N (12^o, 746 mm). — 0.2330 g Sbst.: 0.1752 g Br.

C₁₃H₁₀NBr. Ber. C 58.06, H 4.03, N 5.65, Br 32.26.

Gef. » 57.77, » 4.22, » 5.92, » 32.00.

5. Salze des *p*-Amido-*p'*-brombiphenyl. Das salzsaure Salz bildet gelblich-weiße Blättchen aus verdünnter Salzsäure; es ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.

0.4215 g Sbst. (bei 100^o getrocknet): 0.2084 g Chlorsilber.

C₁₂H₁₀NBr.HCl. Ber. HCl 12.67. Gef. HCl 12.57.

Das schwefelsaure Salz, welches aus der freien Base durch verdünnte Schwefelsäure erhalten wurde, bildet ebenfalls gelblich-weiße, undeutliche Blättchen, welche sehr schwer in Wasser und Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich sind.

0.4314 g Sbst. (bei 100^o getrocknet): 0.1666 g BaSO₄.

(C₁₂H₁₀NBr)₂.H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 16.49. Gef. H₂SO₄ 16.24.

6. Acetylproduct des *p*-Amido-*p'*-brombiphenyls. 4 g reine Base wurden mit 10 g Eisessig und 5 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang gekocht, das Reactionsproduct hierauf in Wasser eingegossen und die so erhaltene gelblich-weiße Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Acetylproduct bildet gelblich-weiße, prismenförmige Kryställchen, welche in Wasser unlöslich, hingegen in Essigsäure und Alkohol ziemlich löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 247^o (corr.).

0.1436 g Sbst. (bei 100^o getrocknet): 0.3035 g CO₂, 0.0469 g H₂O.

C₁₂H₉NBr(C₂H₃O). Ber. C 57.93, H 3.45.

Gef. » 57.65, » 3.63.

¹⁾ Die niedrigere Ausbeute erklärt sich in diesem Falle erstens in dem Entstehen von *p,p'*-Dibrombiphenyl, und zweitens durch die Bildung von *p*-Amido-*p'*-chlorbiphenyl in Folge der Anwesenheit der Salzsäure der Diazolösung, in Gegenwart von Kupferoxydsalz. Die Chlorhydrate des Chlor- und Brom-Productes lassen sich jedoch leicht durch fractionirte Krystallisation trennen.

7. *p*-Amido-*p'*-jodbiphenyl.

Der Ersatz der Diazogruppe bei *p*-Amido-*p'*-diazobiphenylchlorid durch Jod wurde direct durch Umkochen der Lösung des genannten Diazokörpers mit einer schwefelsauren Lösung von Kaliumjodid¹⁾ ohne Gegenwart von Kupferjodür durchgeführt. Das sich hierbei abscheidende Jodproduct war dunkelbraun gefärbt; es wurde zunächst mit Wasser gewaschen und mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; hierbei wurde eine Entfärbung mit schwefliger Säure versucht, welche jedoch zu keinem Resultate führte. Schliesslich wurde das erhaltene Chlorhydrat mit Natriumcarbonat zerlegt und die freie Base aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute aus 20 g Benzidin betrug ca. 15 g *p*-Amido-*p'*-jodbiphenyl.

Die Base bildet gelbe Blättchen von den gleichen optischen Eigenschaften wie das entsprechende Chlor- und Brom-Product. Eine seitlich ausgebaute Begrenzung scheint vorzuherrschen, zum Theil geht sie in linsenförmige Umrisse über. Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ ist sicher stärker als bei dem entsprechenden Chlorproduct, der Axenwinkel 2ε etwas kleiner.

Die Base ist unlöslich in Wasser, jedoch löslich in Alkohol, Essigsäure, Aether und Benzol, sehr schwer löslich jedoch in Salz- und Schwefel-Säure; sie zeigt den Schmp. 106° (corr.).

0.1541 g Stbst. (bei 100° getrocknet): 0.2749 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.2436 g Stbst.: 9 ccm N (12° , 746 mm). — 0.2240 g Stbst.: 1.7699 g Silberjodid.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NJ}$. Ber. C 48.82, H 3.39, N 4.74, J 43.05.
Gef. » 48.65, » 3.41, » 4.96, » 42.70.

8. Salze des *p*-Amido-*p'*-Jodbiphenyls. Das salzsaure Salz bildet gelblich-weiße, kleine Blättchen, welche in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind. In Mineralsäuren ist es vollkommen unlöslich.

0.5234 g Stbst. (bei 100° getrocknet): 0.2276 g Chlorsilber.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NJ.HCl}$. Ber. HCl 11.18. Gef. HCl 10.94.

Das schwefelsaure Salz bildet ebenfalls kleine, gelblich-weiße Blättchen, welche in Wasser, Alkohol und verdünnter Säure noch viel schwerer löslich sind als das entsprechende salzsaure Salz.

0.4312 g Stbst. (bei 100° getrocknet): 0.1436 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NJ}_2)\text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. H_2SO_4 14.24. Gef. H_2SO_4 14.01.

9. Acetylproduct des *p*-Amido-*p'*-jodbiphenyl. 4 g reines *p*-Amido-*p'*-jodbiphenyl wurden mit 10 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang unter Rückfluss gekocht, hierauf die Reaktionsmasse in kaltes Wasser eingegossen und schliesslich das so erhaltene Rohproduct aus

¹⁾ 30-proc. Lösung von Kaliumjodid.

95-procentigem Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt. Das Acetylproduct bildet gelblich-weiße, undeutliche Blättchen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig jedoch löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 250° (corr.).

Zum Schlusse wurde noch die Lösung des *p* Amido-*p'*-diazobiphenylchlorides einfach umgekocht und auf diese Weise das *p*-Amido-*p'*-Oxybiphenyl erhalten, dessen Eigenschaften genau mit dem von E. Täuber¹⁾ erhaltenen Producte übereinstimmen.

B. Darstellung der *p'*-Halogen-*p*-biphenyloxaminsäuren.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, erhält man durch längeres Kochen von Benzidin mit Oxalsäure in wässriger Lösung Benzidin-oxaminsäure. Diese Verbindung enthält eine freie Amidogruppe, welche nach den bekannten Reactionen durch Halogen austauschbar ist. Die halogensubstituirten Oxaminsäuren verhalten sich nun einerseits wie Säuren, indem sie mit Alkalien Salze bilden, andererseits sind sie in Folge der Gruppe (NH.CO.COOH) verseifbar, und müssen dann bei Abspaltung des Oxalsäurerestes die entsprechenden Halogenamidobiphenyle geben. Die Abspaltung dieses Restes gelingt in diesem Falle erst durch 60 procentige Schwefelsäure in der Siedehitze vollkommen

1. Benzidin-Oxaminsäure.

Die Darstellung des Ausgangsproductes erfolgte durch Kochen von 100 g Benzidin mit 200 g Oxalsäure und 1500 ccm Wasser, wie im D. R.-P.²⁾ beschrieben. Die erhaltene Oxaminsäure wurde dann durch zweimaliges Umlösen in verdünntem Ammoniak und Wiederfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt.

2. Diazotirung der Benzidin-Oxaminsäure.

Der Weg zur Darstellung der *p'*-Diazo-*p*-biphenyloxaminsäure wurde für alle folgenden Versuche beibehalten und sei deshalb an erster Stelle hier erwähnt.

10 g Benzidin-Oxaminsäure wurden in 300 ccm Wasser unter Rühren gut suspendirt, hierauf 10–15 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt und möglichst langsam 28 ccm Natriumnitritlösung 1:10 zufließen gelassen; die Diazotirung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, ist aber nach einem Tage sicher beendet. Der Diazokörper scheidet sich als orangegelbe, krystallinische Masse ab, welche in Wasser, Alkohol und Aether nur sehr schwer löslich ist. Im trocknen Zustande zersetzt er sich erst bei ungefähr 110°. Ausbeute nahezu quantitativ.

¹⁾ E. Täuber, diese Berichte 27, 2627 [1894].

²⁾ D. R.-P. No. 95060, Kl. 12, v. 17. Novbr. 1896.

3. *p'*-Oxy-*p*-biphenyloxaminsäure.

Der wie angegeben erhaltene Diazokörper wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt und hierauf 1 Stunde lang unter Rühren umgekocht. Beim Erkalten erstarrte dann die Reaktionsmasse zu einer weissen, durchscheinenden, gelatineartigen Masse, welche am leichtesten in Ammoniak, in Natronlauge hingegen ziemlich schwer löslich war. Sie wurde daher in warmem, verdünntem Ammoniak gelöst und mit verdünnter, besser Salzsäure als weisse, amorphe Masse wieder ausgefällt, welche dann beim Umkrystallisiren aus Alkohol nur in kleinen kugelförmigen Nadelaggregaten erhalten werden konnte.

Die *p'*-Oxy-*p*-biphenyloxaminsäure löst sich in Ammoniak, Alkohol und Benzol nur in der Wärme, sehr schwer in Natron- oder Kalilauge und nicht in Wasser. Beim Erhitzen über 270° zersetzt sich die Substanz, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Bei der Verseifung mit 66 proc. Schwefelsäure erhält man das entsprechende *p*-Amido-*p'*-Oxybiphenyl, vom Schmp. 273° (corr.).

0.1522 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3631 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.2654 g Sbst.: 12.9 ccm N (12°, 746 mm).

C₁₄H₁₁NO₄. Ber. C 65.37, H 4.28, N 5.45.
Gef. » 65.06, » 4.51, » 5.73.

4. *p'*-Chlor-*p*-biphenyloxaminsäure.

10 g *p'*-Diazo-*p*-biphenyloxaminsäure wurden in verdünnter Salzsäure gut suspendirt und in eine auf 80° erwärmte 10-proc. Kupferchlorürlösung unter Rühren einfliessen gelassen. Hierauf wurde noch 1 Stunde im Sieden gehalten und dann erkalten gelassen. Das ausgeschiedene gelbliche Reactionsproduct wurde dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in heissem verdünntem Ammoniak gelöst und mit heisser verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt; schliesslich wurde das Product aus Benzol mehrmals umkrystallisirt. Ausbeute ca. 8 g. Die *p'*-Chlor-*p*-biphenyloxaminsäure bildet gelblich-weisse, breite Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind; in warmem, verdünntem Ammoniak ist sie leicht, in den anderen Alkalien jedoch schwer löslich. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure entsteht das *p'*-Chlor-*p* amidobiphenyl vom Schmp. 134° (corr.).

Die Verbindung selbst zersetzt sich beim Erhitzen bei ungefähr 213°.

0.1620 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3613 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.2443 g Sbst.: 11.1 ccm N (12°, 742 mm). — 0.2642 g Sbst.: 0.13493 g AgCl.

C₁₄H₁₀NO₃Cl. Ber. C 61.09, H 3.63, N 5.09, Cl 12.72.
Gef. » 60.82, » 3.82, » 5.30, » 12.50.

5. Ammoniumsalz. 3 g reine *p'*-Chlor-*p*-biphenyloxaminsäure wurden in heissem, verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung langsam erkalten gelassen; man erhält so das Ammoniumsalz in kleinen weissen Nadelchen, welche sich beim Erhitzen bei ca. 247° zersetzen¹⁾.

0.5467 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.02974 g NH₃.

C₁₄H₉NO₃Cl.NH₄. Ber. NH₃ 5.82. Gef. NH₃ 5.44.

6. *p'*-Brom-*p*-biphenyloxaminsäure. 10 g *p'*-Diazo-*p* biphenyloxaminsäure wurden, wie später angegeben, in verdünnter Schwefelsäure suspendirt und in eine ca. 70° warme, 10-proc. schwefelsaure Lösung von Kupferbromür unter Rühren einfliessen gelassen, hierauf wurde noch 1 Stunde im Sieden erhalten und dann erkalten gelassen. Das erhaltene Reactionsproduct wurde zur Entfernung des anhaftenden Kupferbromürs mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann in verdünntem Ammoniak heiss gelöst, mit heisser verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Ausbente 7—8 g.

Die so erhaltene *p'*-Brom-*p* biphenyloxaminsäure bildet gelblich-weiße, kleine Nadelaggregate, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Das Ammonsalz der Säure ist in Wasser löslich, ebenso das Natriumsalz; letzteres wird aber durch den geringsten Ueberschuss an Natronlauge sofort ausgefällt. Die Säure zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 240°.

Bei der Verseifung mit 60-proc. Schwefelsäure liefert sie das *p'*-Brom-*p*-amidobiphenyl vom Schmp. 145° (corr.)

0.1524 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2923 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.2513 g Sbst.: 10 ccm N (11°, 742 mm). — 0.2534 g Sbst.: 0.1474 g AgBr.

C₁₄H₁₀NO₃Br. Ber. C 52.50, H 3.12, N 4.37, Br 25.00.

Gef. » 52.31, » 3.34, » 4.68, » 24.76.

7. Ammonsalz. 3 g der reinen *p'*-Brom-*p*-biphenyloxaminsäure wurden in heissem verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung langsam erkalten gelassen. Das so erhaltene Ammonsalz bildet kleine, gelblich-weiße Nadelchen, welche sich beim Erhitzen bei ungefähr 260° zersetzen und in Wasser nur äusserst schwer löslich sind. In Alkohol und Aether ist es vollkommen unlöslich.

0.6433 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.030364 g Ammoniak.

C₁₄H₁₀NO₃Br.NH₄. Ber. NH₃ 5.04. Gef. NH₃ 4.72.

8. *p'*-Jod-*p*-biphenyloxaminsäure. 10 g *p'*-Diazo-*p*-biphenyloxaminsäure wurden in verdünnter Schwefelsäure suspendirt und in eine auf 60° erhitzte Lösung von Kaliumjodid²⁾ einfliessen gelassen; unter Rühren erhielt man nun eine Stunde lang im Sieden.

Das nach dem Abkühlenlassen ausgeschiedene Rohproduct wurde durch Behandlung mit Salzsäure und etwas schwefliger Säure gereinigt und schliesslich aus Benzol mehrmals umkrystallisirt. Ausbente ca. 8 g.

¹⁾ In allen Ammoniumsalzen wurde nur die mit Alkalilauge überdestillirbare Menge an Ammoniak maassanalytisch bestimmt.

²⁾ 30 g Kaliumjodid, 200 ccm Wasser, 100 ccm verdünnte Schwefelsäure 1:5.

Die so erhaltene *p'*-Jod-*p*-biphenyloxaminsäure bildet kleine, gelblich weisse, kugelförmige Nadelagregate, ähnlich der entsprechenden Bromverbindung, welche in verdünntem Ammoniak und Benzol schwer löslich, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, bei ungefähr 280°. Durch Verseifung mit 60-proc. Schwefelsäure erhält man das *p'*-Jod-*p*-Amidobiphenyl vom Schmp. 166° corr.

0.1435 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2418 g CO₂, 0.0394 g H₂O. —
0.2611 Sbst.: 9.2 ccm N (12°, 740 mm). — 0.2435 g Sbst.: 0.1547 g AgBr.

C₁₄H₁₀NO₃J. Ber. C 47.77, H 2.72, N 3.81, J 34.60.

Gef. » 45.32, » 3.01, » 4.11, » 34.35.

9. Ammonsalz. Wurde durch Lösen der Säure in heissem Ammoniak und langsames Abkühlenlassen der Lösung in kleinen gelblichen Nadeln erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen bei ungefähr 290°. Das Ammonsalz dieser Säure ist von den anderen beiden Ammonsalzen, nämlich der Chlor- und Brom-Biphenyloxaminsäure in besonders charakteristischer Weise durch seine besondere Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln verschieden.

0.5662 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.023554 g Ammoniak.

C₁₄H₉NO₃J.NH₄. Ber. NH₃ 4.42. Gef. NH₃ 4.16.

Hr. Dr. Hlawatsch hatte die Freundlichkeit, die Krystalle der Halogenamidobiphenyle auf ihr optisches Verhalten zu untersuchen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Hrn. Prof. Dr. W. Suida für seine Unterstützung, sowie Hrn. Dr. J. Herbabny für die Anregung zu dieser Arbeit bestens zu danken.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

671. Julius Schmidlin: Das Triphenylmethyl und der dreiwertige Kohlenstoff. Zur Constitution des Benzpinakolins.

[Aus dem chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingeg. am 7. November 1906; mitgeth. in der Sitzung am 12. Nov. von Hrn.

P. Jacobson.)

Die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans¹⁾ erscheint in hohem Maasse geeignet, über die Constitution des Triphenylmethyls näheren Aufschluss zu geben. Wenn man sich die verschiedenen für das Triphenylmethyl vorgeschlagenen Formeln und andererseits die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen über das merkwürdige Verhalten der vorerwähnten Magnesiumverbindung vor Augen hält, so drängt sich unwillkürlich die Vorstellung auf, dass das Triphenyl-

¹⁾ Diese Berichte 39, 628 [1906].