

192. A. Kliegl und Hans Huber: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Lösungen aromatischer Nitro-kohlenwasserstoffe in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. Juni 1920.)

M. Freund hat gefunden, daß sich bei der Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf eine siedende Lösung von Nitrobenzol in Benzol neben harzigen Produkten *p*-Amino-biphenyl in einer Ausbeute von 8.5 % des angewandten Nitrobenzols bildet¹⁾. In der Hoffnung, Weiteres zur Aufklärung der durch Aluminiumchlorid zwischen aromatischen Nitroverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bewirkten Reaktion beitragen zu können, haben wir den Freund'schen Versuch unter Ersatz des Benzols durch Toluol wiederholt. Dabei fiel uns zunächst eine dem *p*-Amino-biphenyl ähnliche Base $C_{18}H_{13}N$ vom Schmp. 99° in die Hände. Wir hätten keinen Anstand genommen, die Verbindung für *p*-Amino-phenyl-*p*-tolyl (4-Methyl-4'-amino-diphenyl) anzusprechen, wenn nicht der Schmelzpunkt des Acetylderivates der Base (221°) so erheblich verschieden von dem Schmelzpunkt des von Bamberger²⁾ beschriebenen *p*-Acetamido-phenyl-*p*-tolyls (147°) wäre, daß eine Identität von vornherein ausgeschlossen erscheinen mußte.

Bamberger war zu seinem »*p*-Amino-phenyl-*p*-tolyl« durch Reduktion eines Nitrophenyl-tolyls gelangt, das er beim Eintragen von *p*-Nitro-isodiazobenzol in 80° warmes Toluol und auch durch Zersetzung von *p*-Nitro-isodiazobenzolester mit siedendem Toluol erhalten hatte³⁾. Dasselbe Nitrophenyl-tolyl hat Kühling, gleichzeitig mit Bamberger und unabhängig von ihm, durch Einwirkenlassen von Säurechloriden und Toluol auf *p*-Nitrophenyl-nitrosamin-natrium gewonnen⁴⁾. Während Bamberger ohne weiteres die *p*-Stellung der Methylgruppe voraussetzt, bezeichnet sie Kühling nur als wahrscheinlich. Er macht darauf aufmerksam, daß sein Nitrophenyl-tolyl (Schmp. 103–104°) verschieden von dem früher von Carnelly) durch Nitrieren von Phenyl-*p*-tolyl erhaltenen Mononitrokörper (Schmp. 141°) ist, und versucht den Beweis für die *p*-Stellung der Methylgruppe bei seiner Nitroverbindung durch Oxydation zu einer Nitrodiphenyl-carbonsäure zu erbringen⁶⁾. Obwohl er dabei eine Säure erhält, die bei der Reduktion und darauffolgenden Entaminierung nicht

¹⁾ M. 17, 399 [1896].

²⁾ B. 28, 405 [1895].

³⁾ B. 28, 404, 407 [1895].

⁴⁾ B. 28, 43 [1895].

⁵⁾ J. 1876, 419.

⁶⁾ B. 29, 166, 167 [1896].

zu der erwarteten bekannten *p*-Phenyl-benzoesäure führt, gibt er doch seine ursprüngliche Konstitutionsdeutung nicht ausdrücklich auf. So kommt es denn, daß das Bamberger-Kühlingsche Nitrophenyltolyl und die daraus hervorgegangenen Verbindungen (Nitrophenylbenzoesäure, Aminophenylbenzoesäure, Aminophenyltolyl, Acetamidophenyltolyl) in M. M. Richters »Lexikon der Kohlenstoffverbindungen« und in Beilsteins Handbuch¹⁾ vorbehaltlos als *p, p'*-Verbindungen registriert werden²⁾.

Es war somit erforderlich, zunächst die Konstitution der aus Nitrobenzol und Toluol erhaltenen Base und des von Bamberger dargestellten Aminophenyltolyl zu klären. Durch Diazotieren und Verkochen der Diazoninmsalz-Lösungen lassen sich beide Basen in krystallisierte Oxyphenyltolyle überführen. Das der nur in öligem Zustand bekannten Bambergerschen Base entsprechende Phenol schmilzt bei 84—85°, das Phenol aus unserer Base bei 154—155°. Nun kann man nach R. Hirsch (D. R. P. Nr. 58001)³⁾ *p*-Oxydiphenyl und die Oxyderivate von Alkyl-diphenylen gewinnen, indem man Anilin bzw. ein Anilin-Homologes diazotiert, die Diazoniumsalzlösung mit Phenol durchschüttelt und den Phenol-Auszug erwärmt. Als wir nach diesem Verfahren diazotiertes *p*-Toluidin mit Phenol in Reaktion brachten, ergab sich ein Oxyphenyltolyl, das mit dem aus unserer Base gewonnenen Phenol identisch war, während die aus *o*-Toluidin hergestellte Verbindung in ihren Eigenschaften mit dem aus der Bambergerschen Base erhaltenen Oxyphenyltolyl übereinstimmte. Beide Verbindungen waren schon von Hirsch dargestellt worden; jedoch hat Hirsch das Produkt aus *o*-Toluidin nur in flüssigem Zustand in Händen gehabt.

Da man nun das der Bambergerschen Base entsprechende Oxyphenyltolyl einerseits aus *o*-Toluidin, andererseits ausgehend von *p*-Nitroisodiazobenzol herstellen kann, so ist die *o*-Stellung der Methylgruppe und die *p*-Stellung der Hydroxylgruppe erwiesen. Die

¹⁾ Ergänzungsband II, 112, 868, 869, 350.

²⁾ Weiter findet sich noch in Richters Lexikon das 4'-Nitro-2-methyldiphenyl aufgeführt auf Grund der übereinstimmenden Angaben von Bamberger und Kühling, daß bei der Zersetzung von *p*-Nitroisodiazobenzol bzw. *p*-Nitrophenyl-nitrosamin-natrium mit Toluol neben dem festen Nitrophenyltolyl noch ein öliges Produkt entsteht, in dem ein Isomeres vermutet wird (B. 28, 43 [1895]; 29, 166 [1896]). Beim Wiederholen des Bambergerschen Versuchs haben wir zwar das ölige Produkt auch beobachtet; das Öl erwies sich indes nicht als ein isomeres Nitrophenyltolyl, sondern als Nitrobenzol.

³⁾ Erdl III, 51: B. 23, 3705 [1890].

Bamberger-Kühlingschen Verbindungen sind also Derivate des Phenyl-*o*-tolyls. Was das Phenol vom Schmp. 154—155° betrifft, so ist durch die Synthese nach dem Verfahren von Hirsch wohl die *p*-Stellung der Methylgruppe, noch nicht aber die *p*-Stellung der Hydroxylgruppe festgelegt; denn Hirsch hat in verschiedenen Fällen gefunden, daß sich bei seiner Reaktion neben den *p*-Oxyderivaten auch die *o*-Oxyverbindungen bilden. Nachdem aber bei der durch Aluminiumchlorid bewirkten Reaktion zwischen Nitro-benzol und Benzol *p*-Amino-biphenyl entsteht, darf wohl auch für das analoge Reaktionsprodukt aus Nitro-benzol und Toluol die *p*-Stellung der Aminogruppe angenommen werden, und zwar um so unbedenklicher, als sich die Verbindung identisch erwies mit der Base, die man bei Reduktion von Carnellys Nitrophenyl-tolyl erhält. Bei der Nitrierung von Biphenyl und seinen Derivaten tritt die Nitrogruppe bekanntlich vorzugsweise in die *p*-Stellung ein. Wir erblicken daher in der Beziehung zwischen Carnellys Nitrokörper und unserem Aminophenyl-tolyl einen weiteren Anhaltspunkt für unsere Auffassung.

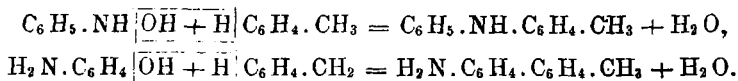
Es darf noch erwähnt werden, daß die Aluminiumchlorid-Kondensation von *o*-Nitro-toluol mit Toluol eine dem *p*-Aminophenyl-*p*-tolyl ähnliche Base ergibt, die wir für 3,4'-Dimethyl-4-amino-biphenyl ansprechen.

Aus der eingangs angeführten Arbeit von M. Freund, sowie schon aus der früheren Beobachtung von Königs und Nef¹⁾, daß bei der Synthese des *o*-Nitro-diphenylmethans aus *o*-Nitro-benzylchlorid und Benzol als Nebenprodukte Acridin und andere basische Substanzen auftreten, geht hervor, daß aromatische Nitroverbindungen unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid eine Reduktion erleiden können. Im übrigen aber ist der Verlauf der Bildung von *p*-Amino-biphenyl und seiner Homologen bei der in Rede stehenden Reaktion noch ganz ungeklärt. Es ist uns nun geglückt, aus der bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Nitro-benzol-Toluol-Mischung entstehenden dunklen, weichpech-artigen Masse nach Abtrennung des *p*-Aminophenyl-*p*-tolyls durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf noch eine kleine Menge eines weiteren Reaktionsproduktes, eines mit Aminophenyl-tolyl isomeren Körpers zu isolieren und als *N*-Phenyl-*p*-toluidin (Phenyl-*p*-tolyl-amin) zu identifizieren.

Die Auffindung dieses Stoffes gab einen wertvollen Anhaltspunkt für die Deutung des Reaktionsverlaufes. Es lag nunmehr nahe, an-

¹⁾ B. 19, 2431 [1886].

zunehmen, daß das Nitro-benzol zunächst zu β -Phenyl-hydroxylamin reduziert wird. Dieses könnte sich teils unmittelbar, teils nach erfolgter Umlagerung zu *p*-Amino-phenol oder im Augenblicke der Umlagerung mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff unter Wasser-
austritt kondensieren:



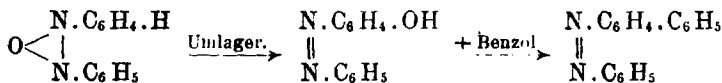
Wir stellten fest, daß sich beim Behandeln einer Toluollösung von β -Phenyl-hydroxylamin mit Aluminiumchlorid tatsächlich sowohl Phenyl-*p*-toluidin als auch *p*-Amidophenyl-*p*-tolyl bildet. Auch die Entstehung von *p*-Amino-biphenyl aus β -Phenyl-hydroxylamin, Benzol und Aluminiumchlorid konnte nachgewiesen werden¹⁾. Dagegen läßt sich fertiges *p*-Amino-phenol mit aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Aluminiumchlorid nicht zu *p*-Amino-biphenylen kondensieren. Wir sehen uns daher zu der Annahme genötigt, daß *p*-Amino-phenol nur »im Entstehungszustande« zur Kondensation befähigt ist. Bei der Umlagerung des Phenyl-hydroxylamins zu *p*-Amino-phenol, die in einem Platzwechsel der Hydroxylgruppe mit dem *p*-Wasserstoffatom besteht, muß vorübergehend am Stickstoff wie am *p*-Kohlenstoffatom eine freie Valenz auftreten. Wir können uns sehr wohl vorstellen, daß hierdurch Kondensationen außerordentlich begünstigt werden. Nach unserer Auffassung kommt es somit gar nicht zur Bildung von *p*-Amino-phenol. Sowie Hydroxylgruppe und *p*-Wasserstoffatom zum Zwecke der Umlagerung ihre Plätze im β -Phenyl-hydroxylamin-Molekül verlassen, greift der aromatische Kohlenwasserstoff ein und lagert sich an die freien Valenzen des Restmoleküles an. In diesem Sinne möchten wir den oben gebrauchten Ausdruck »*p*-Amino-phenol im Entstehungszustande« aufgefaßt wissen.

Diese Erklärung kann vielleicht durch den Hinweis auf einen Analogiefall noch näher gebracht werden: Azoxybenzol kondensiert sich mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid²⁾ oder konz. Schwefelsäure³⁾ zu Benzolazo-diphenyl. Am einfachsten ließe sich der Vorgang in der Weise deuten, daß man zunächst eine Umlagerung des Azoxybenzols zu Oxy-azobenzol annimmt:

1) Diphenylamin dabei zu fassen, gelang nicht; auch bei der Reaktion zwischen Nitro-benzol und Benzol ist sein Auftreten weder von Freund, noch von uns beobachtet worden; vgl. dagegen C. Graebe, B. 34, 1781 [1901]: Diphenylamin aus β -Phenyl-hydroxylamin, Benzol und Aluminiumchlorid in sehr geringer, den sicheren Nachweis nicht ermöglichenden Menge.

2) Bandrowski und Prokopéćzko, C. 1904, I 1491.

3) Unveröffentlichte Beobachtung von A. Kliegl und Karl Haas †.



Wir finden indeß hier wie dort, daß sich das Umlagerungsprodukt nicht mit Benzol kondensieren läßt. Die Umlagerung des Azoxybenzols muß ebenfalls durch die Loslösung eines *p*-Wasserstoffatoms oder mindestens durch eine beträchtliche Lockerung von dessen Bindung eingeleitet werden; das hierdurch bedingte Auftreten freier Valenz ermöglicht die Kondensation mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff in dem Sinne, als ob das fertige Umlagerungsprodukt reagiert hätte.

Versuche.

4-Methyl-4'-amino-diphenyl (*p*-Amidophenyl-*p*-tolyl) und *N*-Phenyl-*p*-toluidin aus Nitro-benzol bzw. β -Phenylhydroxylamin, Toluol und Aluminiumchlorid.

300 g Nitro-benzol wurden mit 1200 g Toluol in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt und im Verlauf von 8 Stdn. allmählich mit 400 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Der Kolbeninhalt färbte sich alsbald dunkelgrün, und es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und nach Abtrennung der Hauptmenge des Wassers von der Toluolschicht zur Entfernung des Toluols und des unverbrauchten Nitro-benzols mit Wasserdampf behandelt. Die hierbei im Kolben zurückbleibende wäßrige Lösung wurde heiß von dem ungelösten, harzigen Rückstand abgegossen und durch ein Nutschenfilter gesaugt. Beim Erkalten schied sich aus ihr das salzsaure Salz des *p*-Aminophenyl-*p*-tolyls in silberglänzenden, rasch sich verfärbenden Blättchen ab. Der harzige Rückstand lieferte bei mehrmaligem Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser weitere Mengen von Chlorhydrat. Zur Gewinnung der freien Base wurden die vereinigten Krystallisationen in viel heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelviolett verfärbte Abscheidung abgesaugt, in ätherischer Lösung getrocknet und im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 18 mm ging die Substanz bei etwa 190° über und erstarrte sogleich zu einer farblosen Krystallmasse. Ausbeute 16 g.

p-Aminophenyl-*p*-tolyl ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform, weniger leicht in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren eignet sich mittelsiedendes Ligroin, das die Base in der Kälte nur wenig löst. Schmp. 99°.

0.1441 g Sbst.: 0.4491 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 13.1 ccm N (20°, 721 mm).

C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.20, H 7.15, N 7.65.
Gef. » 85.02, » 7.40, » 7.62.

Die Acetylverbindung wurde durch kurzes Kochen der Base (3 g) mit Essigsäure-anhydrid (12 ccm) erhalten. Sie scheidet sich beim Erkalten ohne weiteres aus dem Essigsäure-anhydrid aus (3.2 g). Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie kaum löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren diente Eisessig, aus dem die Substanz in farblosen Schüppchen vom Schmp. 221° erhalten wird.

0.1478 g Sbst.: 0.4326 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 720.5 mm).

C₁₅H₁₅O N. Ber. C 79.96, H 6.71, N 6.22.
Gef. » 79.85, » 6.97, » 6.40.

Der Rückstand von der Aluminiumchlorid-Kondensation wurde mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei die Temperatur des Dampfes und des Ölbad, in dem sich der Destillierkolben befand, allmählich bis auf 180° gesteigert wurde. Es ging ein bräunliches Öl über, das ziemlich rasch krystallinisch erstarrte¹⁾. Ausbeute nach dem Abpressen auf Ton 2.5 g. Beim Umkrystallisieren aus Leichtbenzin ergaben sich feine, farblose Nadeln, die zwischen 88° und 89° schmolzen.

0.1424 g Sbst.: 0.4438 g CO₂, 0.0941 g H₂O. — 0.1752 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 708 mm).

C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.20, H 7.15, N 7.65.
Gef. » 85.02, » 7.39, » 7.53.

Der Vergleich mit einem nach der Angabe von Ullmann²⁾ dargestellten Präparat von *N*-Phenyl-*p*-toluidin ergab die Identität der beiden Stoffe.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Toluol-Lösung von β -Phenyl-hydroxylamin wurde zunächst unter Kühlung vorgenommen und dann bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Auf 15 g Phenyl-hydroxylamin kamen 300 g Toluol und 50 g Aluminiumchlorid zur Anwendung. Die Flüssigkeit färbte sich violett

¹⁾ Gegen Ende der Wasserdampf-Destillation setzte sich im oberen Teil des Kühlers und im Kolbenhals in geringer Menge weißes Sublimat ab, das sich aus Eisessig umkrystallisieren ließ und als Chlorhydrat des *p*-Aminophenyl-*p*-tolyl erkannt wurde. — Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand weist äußerlich die größte Ähnlichkeit mit den dunklen Sorten der im Handel befindlichen Kunstharze auf.

²⁾ A. 355, 325 [1907].

und schließlich dunkelblau. Nach zweitägigem, durch öfteres Umschütteln unterbrochenem Stehen wurde in Eiswasser gegossen, von der Ausscheidung abfiltriert, die wäßrige Flüssigkeit von der Toluol-Lösung getrennt und letztere zusammen mit dem Filtrerrückstand mit Wasserdampf behandelt. Sobald das Toluol abgeblasen war, wurde die Vorlage gewechselt. Es ging nunmehr langsam ein öliges Destillat über, das in der Vorlage allmählich erstarrte. Die Substanz, deren Menge nach dem Abpressen 1.2 g betrug, krystallisierte aus Leichtbenzin in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 89°; eine Mischprobe bestätigte das Vorliegen von *N*-Phenyl-*p*-toluidin. Beim Auskochen des Destillationsrückstandes mit verd. Salzsäure ergaben sich 2 g *p*-Aminophenyl-tolyl in Form des Chlorhydrats. Die Base wurde, wie oben angegeben, gereinigt und durch Schmelzpunkt (99°) und Mischprobe mit einem aus Nitro-benzol-Toluol erhaltenen Präparat identifiziert.

4-Methyl-4'-oxy-diphenyl (*p*-Oxyphenyl-*p*-tolyl).

p-Aminophenyl-*p*-tolyl-Chlorhydrat¹⁾, dargestellt aus 5 g gereinigter Base durch Kochen mit verd. Salzsäure, wird in 400 ccm heißem Wasser gelöst und durch rasches Abkühlen in möglichst fein verteiltem Zustand wieder abgeschieden. Nach Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure läßt man dann unter Eiskühlung und Turbinieren eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser langsam eintropfen. Nachdem alles Chlorhydrat in Lösung gegangen ist, wird auf dem Wasserbad 2 Stdn. erwärmt. Bei etwa 60° setzt die Stickstoff-Entwicklung ein; gleichzeitig ist die Bildung von Öltröpfchen zu bemerken, während sich im weiteren Verlauf der Zersetzung der Diazoniumsalz-Lösung das Phenol in gelblich-grauen Flocken abscheidet. Rohausbeute 4.6 g. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in stark verd. Natronlauge und scheidet das Phenol aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ab. Die färbenden Verunreinigungen bleiben dabei in Lösung.

p-Oxyphenyl-*p*-tolyl krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure in silberglänzenden Blättchen, die bei 154—155° schmelzen. In Äther, Alkohol und Chloroform sind sie leicht löslich, etwas weniger in Eisessig, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Ligroin löst schwer.

0.1261 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₁₃H₁₂O. Ber. C 84.74, H 6.57.

Gef. » 84.59, » 6.43.

¹⁾ Das schwefelsaure Salz ist wegen seiner großen Schwerlöslichkeit zum Diazotieren nicht geeignet.

Über die Darstellung der Verbindung nach dem Verfahren von Hirsch¹⁾ ist nichts Besonderes zu bemerken.

Benzoylverbindung. Die Benzoylierung wurde nach der Methode von Schotten Baumann mit zwei Präparaten verschiedener Herkunft ausgeführt. Angewandt wurden auf 10 g Phenol 3 g Natriumhydroxyd, 25 ccm Wasser und 8 g Benzoylchlorid. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 188°, die sich in Benzol und Chloroform ziemlich leicht, schwer dagegen in Äther, Alkohol, Aceton und Ligroin lösen.

0.1900 g Sbst.: 0.5787 g CO₂, 0.0955 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.30, H 5.60.

Gef. » 83.09, » 5.62.

2-Methyl-4'-oxy-diphenyl (*p*-Oxyphenyl-*o*-tolyl).

Bei der Darstellung dieser Verbindung nach den Angaben des D. R. P. Nr. 58001²⁾ erwies sich der in Alkali lösliche Anteil des Reaktionsproduktes als nicht einheitlich. Bei der Destillation im luftverd. Raum stieg das Thermometer fortwährend. Es wurden innerhalb 30° drei Fraktionen aufgefangen, von denen die erste etwa 60 %, die zweite 25 % und die dritte 15 % des Gesamtdestillats ausmachte. Bei Behandlung der alkalischen Lösungen der Destillate mit Benzoylchlorid ergab die zweite und dritte Fraktion sofort eine feste Benzoylverbindung, während die erste Fraktion eine schmierige Masse lieferte, die sich auch beim Umlösen aus Alkohol zunächst wieder ölig abschied und erst nach mehrmaliger Behandlung mit Alkohol krystalinisch wurde.

Die aus den verschiedenen Fraktionen erhaltenen festen Benzoylierungsprodukte waren identisch; sie schmolzen sämtlich bei 89°. Sie lösten sich sehr leicht in Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig. Aus Alkohol krystallisierten sie in farblosen Nadelchen.

0.1550 g Sbst.: 0.4734 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.30, H 5.60.

Gef. » 83.32, » 5.65.

Zu derselben Benzoylverbindung gelangten wir auch ausgehend von Bambergers *p*-Aminophenyl-tolyl³⁾. Die Diazotierung der Base wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie die des *p*-Aminophenyl-*p*-tolyls. Bei der Zersetzung der Diazoniumsalz-Lösung schied sich das Phenol als dunkles Öl ab. Deshalb wurde zur Reinigung zunächst benzoyliert.

¹⁾ Frdl. III. 51.

²⁾ Frdl. III. 51.

³⁾ B. 28, 405 [1895]

Um aus der Benzoylverbindung das Phenol zu gewinnen, wurden 4.1 g Benzoylverbindung in 15 ccm heißem, gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.71 g Natrium in 25 ccm Alkohol erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Ausscheidung der Natriumverbindung des Phenols erfolgte. Sodann wurde Wasser bis zur Lösung der Ausscheidung zugegeben und der Alkohol durch Erhitzen größtenteils verjagt. Beim Einleiten von Kohlensäure in die filtrierte Lösung schied sich das Phenol allerdings wieder ölig ab, erstarrte aber sehr rasch auf das Impfen hin. Ausbeute 2.5 g. Impfkristalle waren bei einem Vorversuch gewonnen worden, bei dem wir die erwähnte Phenolat-Ausscheidung abfiltriert und in wäßriger Lösung mit Kohlensäure behandelt hatten: dabei hatte sich das Phenol sofort fest abgeschieden.

Die sorgfältig getrocknete Substanz¹⁾ wurde aus mittelsiedendem Ligroin umkristallisiert und so in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 84—85° erhalten. In allen üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist die Verbindung sehr leicht löslich.

0.1475 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₁₃H₁₂O. Ber. C 84.74, H 6.57.

Gef. » 84.47, 84.67, » 6.63, 6.62.

4-Methyl-diphenyl (Phenyl-*p*-tolyl).

Das für unsere Versuche benötigte 4-Methyl-diphenyl stellten wir uns auf einem bisher noch nicht benutzten Wege dar. In der Literatur finden sich wohl eine ganze Anzahl Methoden für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes angegeben²⁾; aber nur eine davon, die Gattermannsche, liefert ihn frei von Homologen und Isomeren. Gattermann gewann den Kohlenwasserstoff durch Reduktion von Diphenyl-*p*-aldehyd mit Jodwasserstoffsäure. Da indes die Ausbeute bei der Darstellung dieses Aldehyds im günstigsten Falle nur 30% der Theorie beträgt, erschien uns auch diese Methode nicht sehr einladend.

Wir gingen von der Beobachtung Bambergers³⁾ aus, daß sich Diphenyl und seine Homologen bei der Einwirkung von aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Nitroso-acetanilid bilden. Die Zersetzung von Nitroso-acetanilid in Toluol-Lösung hatte Bamberger »ein Gemisch von *o*- und *p*-Phenyl-tolyl« ergeben. Um mit Hilfe dieser Reak-

¹⁾ Feuchte Präparate lösen sich in Ligroin sehr schlecht.

²⁾ Carnelly, J. 1876, 419. — Möhlau und Berger, B. 26, 1997 [1893]. — Oddo und Curatolo, G. 25, I 126 [1895]. — Bamberger, B. 30, 369 [1897]. — Gattermann, A. 347, 381 [1906].

³⁾ B. 30, 369 [1897].

tion Phenyl-*p*-tolyl frei von dem *o*-Isomeren zu erhalten, ist weiter nichts erforderlich, als das Nitroso-acetanilid durch Nitroso-acet-*p*-toluid und das Toluol durch Benzol zu ersetzen. Die Ausbeute an Phenyl-*p*-tolyl betrug allerdings auch nur 25 % der Theorie. Da aber Nitroso-acetoluid ohne sonderliche Mühe in jeder beliebigen Menge dargestellt werden kann, so scheint uns dieses Verfahren für die Gewinnung des Kohlenwasserstoffs vorläufig das einfachste und bequemste zu sein.

60 g Nitroso-acet-*p*-toluid werden langsam in Benzol eingetragen. Es tritt in kurzer Zeit Gelb- und dann Rotfärbung der Lösung ein, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt und Stickstoff-Entwicklung zu bemerken ist. Nach eintägiger Einwirkung wird das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rest mit 130–140° heißem Dampf behandelt. Das in der Vorlage rasch erstarrende Destillat wird wieder in Benzol gelöst und in dieser Lösung mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, wobei die Schwefelsäure Verunreinigungen mit dunkelroter Farbe aufnimmt. Der beim Abdampfen des Benzols zurückbleibende Kohlenwasserstoff (14 g) ist noch gelb gefärbt; krystallisiert man ihn aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um, so erhält man völlig farblose Blättchen vom Schmp. 49–50°. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Abkühlen mittels Kältemischung eine zweite Krystallisation gewinnen, deren schwache Gelbfärbung durch Behandeln mit Natronlauge beseitigt werden kann.

0.1462 g Sbst.: 0.4980 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₁₃H₁₉. Ber. C 92.80, H 7.20.

Gef. » 92.93, » 7.41.

3.4'-Dimethyl-4-amino-biphenyl.

Die Darstellung aus *o*-Nitro-toluol und Toluol erfolgte auf analoge Weise wie die des *p*-Aminophenyl-*p*-tolyls. Die bei der Destillation unter vermindertem Druck zunächst in öliger Form erhaltene Base (18 g aus 300 g *o*-Nitro-toluol) krystallisierte erst nach mehrwöchentlichem Stehen. Sie ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die durch Ausfrieren aus Petroläther gereinigte Substanz schmolz bei 42–43°.

Für die Analyse wurde die Acetylverbindung aus 5 g Base und 15 ccm Essigsäure-anhydrid bereitet. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, löst sich leicht in Äther und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol und schmilzt bei 206°.

0.1500 g Sbst.: 0.4413 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1615 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 722 mm).

C₁₆H₁₇ON. Ber. C 80.29, H 7.16, N 5.86.

Gef. » 80.26, » 7.39, » 6.09.