

Lösung kommt das Bariumsalz beim Abkühlen als schweres, rotes, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Krystallpulver heraus. Die Mutterlauge gibt beim Einengen eine weitere kleine Menge davon. Die Endlauge enthält die der Umsetzung entgangene Nitro-dichlor-benzoesäure, die daraus mittels des Calciumsalzes in reinem Zustand isoliert werden kann.

Aus dem roten Bariumsalz endlich erhält man die reine Nitro-oxy-chlor-benzoesäure, indem man das Salz bei Siedehitze mit der nötigen Menge Natriumsulfat umsetzt, vom Bariumsulfat absaugt und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert. Die aus heißer Essigsäure krystallisierte Nitro-oxy-chlor-benzoesäure bildet Nadeln vom Schmp. 202—204°.

0.2691 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.4070 g Sbst.: 24.0 ccm N (23°, 752 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1246 g AgCl.

C₇H₄O₃NCl. Ber. C 38.62, H 1.84, N 6.43, Cl 16.32. Gef. C 38.67, H 2.01, N 6.57, Cl 16.90.

Das rote, bei 110° getrocknete Bariumsalz besitzt die Zusammensetzung C₇H₂O₃NCl Ba + H₂O.

0.2888 g Sbst.: 0.2388 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.4370 g Sbst.: 15.0 ccm N (23°, 752 mm). — 0.4906 g Sbst.: 0.1920 g AgCl. — 0.3462 g Sbst.: 0.2171 g BaSO₄.

C₇H₂O₃NCl Ba + H₂O. Ber. C 22.67, H 1.08, N 3.78, Cl 9.58, Ba 36.97.

Gef. „ 22.55, „ 1.34, „ 3.82, „ 9.68, „ 36.88.

Hat man bei der Umsetzung der Nitro-dichlor-benzoesäure statt 2 nur 1 Mol. Ätznatron angewandt, so erhält man ein Produkt, das aus heißer 50-proz. Essigsäure in gelben, einheitlichen Prismen vom Schmp. 183—185° herauskommt. Diese lassen sich nach der vorstehend angegebenen Methode mittels des Bariumsalzes leicht in etwa gleiche Teile Nitro-oxy-chlor-benzoesäure und Nitro-dichlor-benzoesäure zerlegen.

408. Walter Fuchs: Über die Einwirkung von Calciumhydrid auf Biphenylenoxyd.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]
(Eingegangen am 10. November 1928.)

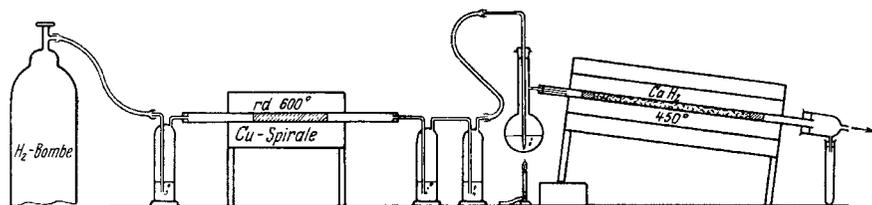
Der glatte Ersatz des heterocyclisch gebundenen Sauerstoffes durch Wasserstoff ist eine sehr schwierige, kaum je ohne anderweitige Veränderungen gelöste Aufgabe. Da die Lösung dieser Aufgabe für Probleme der Lignin- und Kohlen-Forschung Bedeutung erlangen kann, wurden ihr im hiesigen Institut einige Versuche gewidmet. Als Beispiel wurde die Umwandlung von Biphenylenoxyd in Biphenyl studiert, da diese Verbindungen leicht zugänglich und leicht zu erkennen sind, und da ferner das Biphenylenoxyd seinen Sauerstoff besonders hartnäckig festhält; aus letzterem Grunde kann aus einem Erfolg in diesem Falle auf eine allgemeinere Geltung der erzielten Umsetzung geschlossen werden.

Die Überführung von Biphenylenoxyd in Biphenyl gelingt durch Überleiten des Oxyds über Calciumhydrid im Wasserstoffstrom bei 450°. Dieses Überleiten dauerte im Einzelfalle 10—15 Min.; durch 3—6-malige Wiederholung ließen sich 12—20% des Oxyds im gewünschten Sinne umwandeln. Andere Umsetzungen oder Zerstörung von Substanz wurden nicht beobachtet; das Reaktionsprodukt bestand nur aus Biphenylenoxyd und Biphenyl, die nach der weiter unten gegebenen Vorschrift getrennt werden können.

Beschreibung der Versuche.

Das verwendete Biphenylenoxyd (bezogen von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich) war mehrmals aus Äthylalkohol umkrystallisiert worden; es bildete farblose Krystalle vom Schmp. 85°. Das Calciumhydrid stammte von der I.-G. Farbenindustrie, Werk Bitterfeld. Als Ofen diente der Aluminiumblock-Ofen von Franz Fischer und H. Tropsch¹⁾.

Bei jedem Versuch wurden 5 g Biphenylenoxyd aus einem kleinen Destillierkölbchen in 10–15 Min. über eine 30 cm lange Schicht von erbsengroßen Stücken Calciumhydrid destilliert; gleichzeitig wurde in üblicher Weise gereinigter Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Die Temperatur im Reaktionsrohr betrug 450°. Alle Einzelheiten sind der nachstehenden Zeichnung zu entnehmen.



Die Substanz in der Vorlage ließ man erstarren, brachte sie sodann in das Destillierkölbchen zurück und wiederholte das Übertreiben 3–6-mal. Das Destillat roch stark nach Biphenyl.

Zur Trennung dieses Produktes in Biphenylenoxyd und Biphenyl werden²⁾ 5 g Produkt in 65 ccm Petroläther vom Sdp. 50–60° gelöst. Zur Lösung fügt man 10 g Pikrinsäure, erhitzt zum Sieden und versetzt jetzt mit 5 ccm Äthylalkohol. Nach 1-stdg. Sieden läßt man erkalten, filtriert und wäscht 2-mal mit je 20 ccm eiskaltem Petroläther aus.

Das auf dem Filter verbleibende Pikrat des Biphenylenoxyds wird durch Erwärmen mit ammoniakalischem Alkohol zersetzt und die mit Wasser verdünnte Mischung mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt reines Biphenylenoxyd vom Schmp. 85° (Misch-Schmp. ohne Depression).

Das von der Pikrat-Abscheidung ablaufende petrolätherische Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in 5 ccm Alkohol aufgenommen, mit einer Auflösung von 3 g Pikrinsäure in 25 ccm Alkohol versetzt und für 3 Stdn. in den Eisschrank gestellt. Dann läßt man noch 30 Min. in Kältemischung bei –15° stehen, filtriert, ohne zu waschen, ab und versetzt das Filtrat im Scheidetrichter mit 10 ccm Wasser und 80 ccm tiefsiedendem Petroläther (Sdp. 30–50°).

Nach Ablassen der unteren Schicht wird der Petroläther 3-mal mit Wasser gewaschen, dem beim erstenmal eine Spur Kalilauge zugefügt wird. Schließlich wird im Scheidetrichter mit 0.2 g Tierkohle behandelt. Nach dem Verdampfen des Petroläthers verblieben 0.6 g reines Biphenyl vom Schmp. und Misch-Schmp. 70°.

Aus einem künstlichen Gemisch von Oxyd und Kohlenwasserstoff mit 20% Biphenyl konnten nach der angegebenen Methode 80% des angewendeten Biphenyls schmelzpunktsrein abgetrennt werden.

1) Brennstoff-Chem. 8, 323 [1927].

2) Nach Versuchen von Dr. A. van Schoor.