

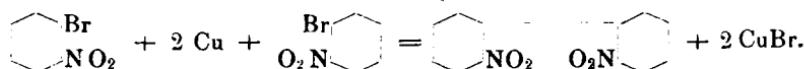
335. F. Ullmann und Jean Bielecki: Ueber Synthesen in der Biphenylreihe<sup>1)</sup>.

[I. Mittheilung.]

(Eing. am 13. Juni 1901; mitgeth. i. d. Sitzung am 24. Juni v. Hrn. O. Diels.)

Erhitzt man *o*-Bromnitrobenzol mit fein vertheiltem Kupferpulver, so bemerkt man, dass letzteres seinen Glanz verliert und in eine matte graue Masse verwandelt wird. Bei Aufarbeitung des Reactionsproduktes zeigte sich nun, dass das Kupfer zum grössten Theil in Cuprobromid und das Bromnitrobenzol in eine bromfreie Substanz verwandelt worden ist, welche sich bei näherer Untersuchung identisch, mit der von Täuber<sup>2)</sup> auf andere Weise dargestellten 2.2'-Dinitrobiphenyl, erwies.

Die Reaction verlief also auf folgende Weise:



Bei dem weiteren Studium dieser äusserst glatt verlaufenden Synthese, zeigte es sich nun, dass die Umsetzung von aromatischen Halogenderivaten mit Kupfer eine äusserst glatte Methode ist, um symmetrische Biphenylderivate darzustellen. Die Biphenylbildung ist nämlich nicht nur auf die Verwendung von Halogennitroverbindungen, welche ein leicht bewegliches Halogenatom wie z. B. Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol, Chlornitrobenzoësäureester u. s. w. beschränkt, sondern auch diejenigen aromatischen Halogenverbindungen, welche keine negative Gruppe in *o*-Stellung zum Halogenatom haben, können mit recht guter Ausbeute in Biphenyl-Derivate übergeführt werden, wenn man die entsprechenden Jodderivate mit Kupfer behandelt<sup>3)</sup>.

Da die Halogen-Derivate meistens recht glatt dargestellt werden können, die Umsetzung mit Kupfer in fast allen Fällen im offenen Gefäss in kurzer Zeit ohne Bildung von harzigen Nebenproducten

<sup>1)</sup> Die in der vorliegenden Arbeit mitgetheilten Versuche, sind bereits in der unter meiner Leitung ausgeführten Doctorarbeit, des Hrn. Bielecki: »Recherches sur une nouvelle synthese des derives du biphenyle», beschrieben. Ich habe ferner bereits in der Sitzung der Genfer chemischen Gesellschaft vom 8. November 1900 (vergl. Chemiker Zeitung vom 5. December 1900) über die Versuche referirt.

F. Ullmann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 197 [1891].

<sup>3)</sup> In Gemeinschaft mit den Hrn. Gilli, Loewenthal und Meyer habe ich verschiedene aromatische Jodderivate wie Jodbenzol, Jodtoluole, Jodbiphenyl,  $\beta$ -Jodnaphtalin, die verschiedenen Jodanisole und Jodbenzoësäureester u. s. w. leicht in die entsprechenden Biphenylderivate verwandeln können, worüber ich später ausführlich berichten werde.

F. Ullmann.

vor sich geht, so kann diese Methode vielleicht zur Darstellung von Biphenylderivaten Verwendung finden, welche bis jetzt nur schwierig zugänglich sind.

Was das zur Reaction nötige Kupferpulver anbelangt, so haben wir bei Beginn unserer Untersuchung sogenanntes molekulares Kupfer verwendet, das mittels Kupfersulfat und Zinkstaub dargestellt und nach dem Waschen mit Alkohol und Aether getrocknet wurde.

Später fanden wir, dass das von dem Einen von uns zur Zersetzung der Diazolösungen bereits früher vorgeschlagene Kupferpulver<sup>1)</sup>, die sogenannte Kupferbronze des Handels, bedeutend besser reagirt. Abgesehen davon, dass sich dieselbe in geschlossenen Gefässen sehr gut hält, kann man das Handelsproduct direct verwenden, ohne es vorher zu entfetten.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Kupfer ist also immer Naturkupfer<sup>2)</sup>.

Was ferner die Ausführung der Reaction betrifft, so ist es nötig, bei den Umsetzungen der Polynitrohalogenverbindungen wie Pikrylchlorid u. s. w. die Heftigkeit der Reaction durch Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie Nitrobenzol, zu mässigen.

*o*-Bromnitrobenzol, Bromnitrobenzoësäureester reagiren erst bei höherer Temperatur (über 200°) und können durch einfaches Zusammenschmelzen mit Kupfer in die Biphenylderivate verwandelt werden. Diese Operation ist in kleinem Maassstabe (5—6 g) ganz ungefährlich und wurde gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass man das Halogennitroderivat in einem Reagensrohre erwärmt, welches in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Kölbchen tauchte, und das Kupfer nach und nach unter Röhren mit dem Thermometer hinzufügte. Zur Beobachtung der Temperatur befindet sich das Thermometer direct in dem Gemenge.

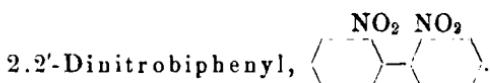
Will man grössere Mengen (30—40 g) auf einmal verarbeiten, so benutzt man zweckmässig Kolben und ein Oelbad und vermischt, speciell bei Verwendung von *o*-Chlornitrobenzol, das Ausgangsmaterial mit trocknem Sand.

Der Verlauf der Reaction ist aber fortwährend zu überwachen und durch die Reactionstemperatur zu controlliren. Sollte die Masse sich zu stark erhitzen und die Temperatur rapid über 260° steigen, so ist durch Hinzugabe von Sand oder Aufspritzen einiger Tropfen Alkohol die Reaction zu mässigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1878 [1896].

<sup>2)</sup> Dasselbe wurde von der Firma: Bernh. Ullmann & Co., Fürth (Bayern) bezogen.

## Experimenteller Theil.



Zur Darstellung dieses Dinitrobiphenyl gingen wir vom *o*-Bromnitrobenzol aus. 5 g desselben wurden im Reagensrohr im Schwefelsäurebad auf 200° erwärmt und unter beständigem Rütteln mit dem Thermometer 3 g Kupfer in kleinen Portionen langsam hinzugefügt. Das Kupfer verliert seinen Glanz und die Masse wird dickflüssig. Man erhitzt noch kurze Zeit zur Beendigung der Reaction auf 210—220°, zieht das Reagensrohr aus dem Bade heraus und fügt zu der etwas abgekühlten Masse Benzol hinzu, spült das Reactionsprodukt mit Benzol in einen kleinen Ballen über, kocht kurze Zeit am Rückflusskübler auf, lässt etwas absitzen, gießt die Benzollösung durch ein Filter und zieht das im Ballon zurückbleibende Cuprobromid noch zweimal auf dieselbe Weise aus. Nach Concentration der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Dinitrobiphenyl in schwach gefärbten Krystallen aus, die direct völlig rein sind.

Aus der Mutterlauge lässt sich besonders auf Zusatz von Ligroin, noch eine zweite etwas weniger reine Krystallisation gewinnen. (Ausbeute 76 pCt. der Theorie.)

Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen Dinitrobiphenyl, so geht man zweckmässig von dem *o*-Chlornitrobenzol aus.

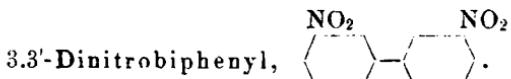
30 g *o*-Chlornitrobenzol werden mit 50 g trockenem Sand gemischt in einem Ballon im Oelbade mit eingesenktem Thermometer unter Rühren auf 200—210° erhitzt und langsam 30 g Kupfer eingetragen. Die Temperatur darf hierbei nicht über 250° steigen und man muss vor jedem neuen Zusatz des Kupfers warten, bis die Temperatur wieder auf 220—230° gesunken ist. Auf alle Fälle darf 250—260° nicht überschritten werden, weil sonst unter ziemlich lebhafter Reaction eine Zersetzung der Masse unter theilweiser Bildung von Carbazol stattfindet. Ist nun alles Kupfer eingetragen und die Hauptreaction beendet, so wird noch 1/2 Stunde auf 240—245° erhitzt und der Rückstand mit Alkohol oder Benzol extrahirt und das Dinitrobiphenyl auf bekannte Weise isolirt (Ausbeute 60 pCt. der Theorie).

Das auf die eine oder andere Methode dargestellte Dinitrobiphenyl schmilzt bei 124° und zeigt alle von Täuber<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

0.1467 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 726 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.47. Gef. N 11.43.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 197 [1891].

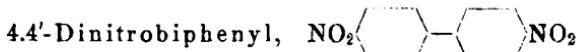


Da weder *m*-Chlor- noch *m*-Brom-Nitrobenzol selbst bei längerem Kochen mit Kupfer verändert werden, so wurde das *m*-Jodnitrobenzol (Sdp. 278°) zur Kondensation verwendet. Dasselbe reagirt ziemlich glatt und das erhaltene Dinitrobiphenyl ist direct rein.

8 g *m*-Jodnitrobenzol und 6 g Kupfer wurden auf bekannte Weise im Reagensrohr unter Rühren erwärmt. Die Reaction beginnt bei 210°, wobei die anfangs flüssige Masse allmählig dick und schliesslich fast hart wird. Man erhitzt noch etwa 20 Minuten auf 220—225° zur Beendigung der Umsetzung. Das Reactionsproduct wird mit Toluol extrahirt und die Lösung nach dem Kochen mit Thierkohle auf ein kleines Volumen gebracht. Beim Erkalten scheidet sich das Dinitrobiphenyl in schönen gelben, sternförmig gruppierten Nadeln aus, die bei 200° schmelzen (Ausbeute 52 pCt. der Theorie). Dieselben sind leicht löslich in warmen Benzol und Eisessig, weniger löslich in Alkohol und besitzen im übrigen die von Brunner und O. N. Witt<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

0.1572 g Sbst.: 16.4 ccm N (22°, 729 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2$ . Ber. N 11.47. Gef. N 11.35.

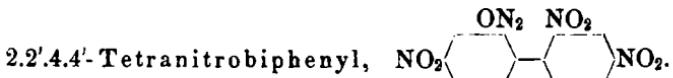


Auch die Darstellung dieses Biphenylderivates verläuft nur glatt mit *p*-Jodnitrobenzol. Das aus *p*-Nitroanilin dargestellte Jodnitrobenzol siedet bei 287° corr. und 726 mm ohne Zersetzung.

Beim Erhitzen von 8 g *p*-Jodnitrobenzol und 6 g Kupfer beginnt die Reaction bei 220° unter Braunkärbung der Masse und ist bei 235° beendet. Die Schmelze wird nun so lange mit Toluol ausgekocht, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt. Aus den vereinigten, mit Blutkohle gekochten und stark concentrirten Auszügen scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln aus, die bei 237° corr. schmelzen (Fittig giebt 233° an), in Alkohol schwer, etwas leichter aber in Benzol löslich sind. (Ausbeute 52 pCt. der Theorie).

0.1518 g Sbst.: 16.2 ccm N (22°, 728.5 mm).

$C_{17}H_8O_4N_2$ . Ber. N 11.47. Gef. N 11.60.



Das durch Kondensation von 4-Chlor- oder 4-Brom-1,3-Dinitrobenzol mit Kupfer leicht zugängliche Tetranitrobiphenyl erwies sich als identisch mit dem von Losanitsch<sup>2)</sup> durch energische Ni-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1028 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 4, 405 [1871].

trirung von Biphenyl dargestelltem Producte. Dasselbe ist jedoch, wie zu erwarten, nicht amorph, sondern krystallisiert sehr gut und schmilzt bei 163°.

Zu dessen Darstellung wird eine Lösung von 10 g Chlordinitrobenzol in 20 ccm Nitrobenzol unter Zusatz von 10 g Kupfer während 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat das Kupfer seinen Glanz verloren und ist in eine graue, matte Masse verwandelt worden. Man lässt nun erkalten, fügt etwas Aether hinzu und saugt vom Cuprochlorid ab. Durch vorsichtigen Zusatz von etwas Ligroin zu der braun gefärbten Lösung scheiden sich Oeltropfen aus, die beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch werden. Nach dem Abfiltrieren der Krystalle kann man aus der, auf ein kleines Volumen concentrirten Mutterlauge, durch vorsichtigen Zusatz von Aether und Ligroin noch ein kleines Quantum Tetranitrobiphenyl abscheiden (Ausbeute 60 pCt. der Theorie an krystallisirtem Product).

Aus 25 g Bromdinitrobenzol, 25 g Kupfer und 50 ccm Nitrobenzol erhielten wir auf die gleiche Weise 11 g (65 pCt. der Theorie) Biphenylderivat.

Das 2.2'.4.4'-Tetranitrobiphenyl ist schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig und Benzol in der Siedehitze löslich und krystallisiert aus letzterem in schönen gelblichen Prismen, die bei 163° schmelzen.

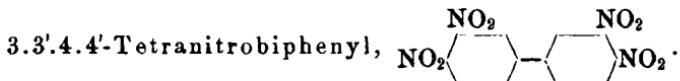
0.1460 g Sbst.: 22 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{12}H_6O_3N_4$ . Ber. N 16.76. Gef. N 16.47.

Um das synthetisch dargestellte Tetranitrobiphenyl mit dem von Losanitsch erhaltenen vergleichen zu können, haben wir dieses aus Biphenyl selbst hergestellt.

10 g Biphenyl wurden in 60 g Salpetersäure (1.5) unter Wasser-  
kühlung eingetragen. Man giebt nun zur rothen Lösung, aus der sich alsbald Krystalle (4-Nitrobiphenyl) abscheiden, soviel schwach rau-  
chende Schwefelsäure (3—4 pCt.  $SO_3$ ) unter kräftigem Schütteln hinzu,  
bis die Flüssigkeit gelb wird und sich 2 Schichten bilden.

Nach kurzen Erwärmern auf dem Wasserbade wird das Reactions-  
gemisch auf Eis gegossen und die ausgeschiedene gelbe, bröckliche  
Masse mit Wasser gewaschen, durch Behandeln mit Sodalösung von  
sauren Bestandtheilen befreit und getrocknet. Aus der Lösung in  
Benzol scheiden sich auf Zusatz von Ligroin alsbald Krystalle ab,  
die nach einmaligem Umlösen aus Benzol-Ligroin rein sind, bei 163°  
schmelzen und alle Eigenschaften des synthetischen Productes besitzen.



Vorstehendes Biphenylderivat entsteht durch Verschmelzen von 4-Jod-1.2-Dinitrobenzol mit Kupfer<sup>1)</sup>. Das zu unseren Versuchen nötige Joddinitrobenzol stellten wir durch Nitrirung von *m*-Jodnitrobenzol dar, wobei in guter Ausbeute dasselbe Product entsteht, das Wender<sup>2)</sup> aus dem 3.4-Dinitroanilin erhielt.

10 g *m*-Jodnitrobenzol wurden in 40 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) eingetragen und zur rothbraunen Lösung concentrirte Schwefelsäure bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzugefügt. Nachdem man während 24 Stunden unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen, wird das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, die gelbe krystallinische Masse filtrirt und gewaschen. Durch Umkrystallisation aus Alkohol erhält man das Joddinitrobenzol in hübschen gelben Krystallen, die bei 74.5° schmelzen<sup>3)</sup>.

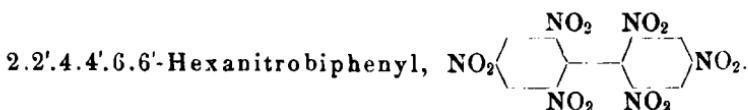
0.1620 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 728 mm).

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$ . Ber. N 9.52. Gef. N 9.52.

Beim Erwärmen von 3 g Joddinitrobenzol und 2 g Kupfer beginnt die Reaction bei 230° und wird durch kurzes Erhitzen auf 250° zu Ende geführt. Der Rückstand wird mit Toluol extrahirt, wobei sich das Tetranitrobiphenyl aus der eingeengten Lösung auf Zusatz von Petroläther ausscheidet (Ausbeute 47 pCt. der Theorie). Durch Umlösen aus Alkohol erhält man dasselbe in Form von gelben Prismen, die bei 186° schmelzen, in Eisessig und Benzol leicht, etwas schwieriger in Alkohol und Aether und fast nicht in Ligroin löslich sind.

0.0914 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 728 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_4$ . Ber. N 16.76. Gef. N 16.89.



Auch die Condensation von Pikrylchlorid mit Kupfer gelingt nur bei Anwendung eines Verdünnungsmittels, da, wie ein vorläufiger Ver-

<sup>1)</sup> Wir haben auch versucht, das 4-Chlor- und 4-Brom-1.2-Dinitrobenzol, das bekanntlich eine labile Nitrogruppe (vergl. Laubenheimer, diese Beiträge 9, 1826 [1876]) enthält, mit Kupfer zu condensiren, jedoch wurden diese Verbindungen nicht angegriffen. Das 4-Jod-1.2-Dinitrobenzol reagirte dagegen ausschliesslich unter Elimination von Cuprojodid, während es z. B. mit Ammoniak (vergl. Wender, G. 19, 234) das 5-Jod-2-Nitroanilin giebt.

<sup>2)</sup> G. 19, 236.

<sup>3)</sup> Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde noch ein bei 67° schmelzender, allem Anschein nach isomerer Körper isolirt.

such gezeigt hatte, die beiden Substanzen bei einfacherem Erwärmen bei ca. 127° unter heftiger Explosion reagiren. Bei Verwendung von Nitrobenzol<sup>1)</sup> als Lösungsmittel verläuft die Reaktion ganz normal und das Hexanitrobiphenyl bildet sich in guter Ausbeute.

Die folgende Vorschrift erwies sich als recht brauchbar.

20 g Pikrylchlorid wurden in 200 ccm Nitrobenzol gelöst und zur siedenden Lösung nach und nach 15 g Kupfer hinzugefügt. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich etwas dunkler und das Kupfer wird in Cuprochlorid übergeführt. Wenn keine glänzenden Metalltheilchen mehr sichtbar sind (nach ca. 5—10 Minuten), wird die warme braungelbe Lösung filtrirt, der Rückstand nochmals mit 20 ccm Nitrobenzol ausgekocht und das Ganze auf ca. 50 ccm concentrirt. Durch vorsichtigen Zusatz von Aether beginnt das Hexanitrobiphenyl sich in braunen Krystallen auszuscheiden, die nach einiger Zeit filtrirt und mit etwas Aether gewaschen werden. Aus der Mutterlauge lässt sich durch stärkere Concentration (auf ca. 20 ccm) und durch Zusatz von etwas Aether noch geringe Mengen des Biphenylderivates gewinnen, die etwas weniger rein sind (Ausbeute 9.6 g, 55 pCt. der Theorie).

Durch einmaliges Umkristallisiren aus Toluol erhält man das Hexanitrobiphenyl in schönen centimeterlangen, dicken Krystallen von schwach brauner Farbe, die  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystalltoluol enthalten und bei 238° schmelzen. Dieselben sind so gut wie unlöslich in Alkohol und Aether, lösen sich schwierig in heissem Benzol und etwas besser in siedendem Toluol und Eisessig auf. Concentrirt Schwefelsäure löst mit gelber, Alkohol, der einige Tropfen Ammoniak oder Aetznatron enthält, mit rother Farbe, geringe Mengen des Hexanitrobiphenyl auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech brennt die Substanz ruhig mit russender Flamme ab. Es gelang uns nicht, den Nitrokörper durch Stoss oder Schlag zur Explosion zu bringen.

0.6964 g Sbst. verloren bei 140°; 0.0686 g C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

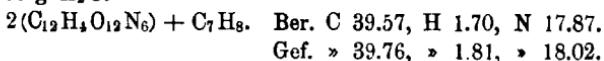
2(C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>12</sub>N<sub>c</sub>) + C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> 9.78. Gef. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> 9.85.

<sup>1)</sup> Bei einem Condensationsversuch wurde Toluol als Verdünnungsmittel verwendet und neben Hexanitrobiphenyl auch sehr geringe Mengen von Trinitrobenzol aus dem Reactionsgemisch isolirt. Jedoch konnten die genauen Versuchsbedingungen, die zur Bildung von Trinitrobenzol führten, nicht mehr aufgefunden werden; dasselbe verdankte allem Anschein nach seine Bildung der Anwesenheit geringer Mengen von Feuchtigkeit im Toluol. Das erhaltene Trinitrobenzol schmolz bei 121°, kristallisierte in Blättchen und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

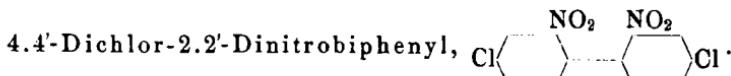
0.1095 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 725 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 19.71. Gef. N 19.93.

0.1968 g Sbst.: 32.2 ccm N (17°, 722 mm). — 0.1698 g Sbst.: 0.2476 g CO<sub>2</sub>, 0.0288 g H<sub>2</sub>O.

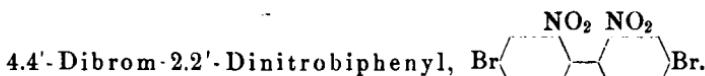


Die 1.4-Dihalogen-2-Nitrobenzole reagiren, wie zu erwarten, nur mit einem und zwar mit dem in *o*-Stellung zur Nitrogruppe stehenden Halogenatom. Ob die so gebildeten Biphenylderivate identisch sind mit dem aus Dichlor- resp. Dibrom-Biphenyl<sup>1)</sup> durch Nitrierung erhaltenem Producte, ist nicht festgestellt worden.



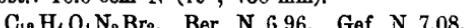
5 g 1.4-Dichlor-2-Nitrobenzol und 3.3 g Kupfer reagiren beim Erwärmen erst gegen 240°. Ist diese Temperatur erreicht, so zieht man das Reagenzrohr aus dem Schwefelsäurebad und führt unter kräftigem Rütteln mit dem Thermometer (das bis gegen 255° steigt) die Reaction zu Ende<sup>2)</sup>. Die noch warme Schmelze wird mit siedendem Alkohol mehrmals ausgezogen, wobei sich aus der filtrirten, stark concentrirten Lösung beim Erkalten schöne gebliche Krystalle ausscheiden (Ausbeute 42 pCt. der Theorie). Das so dargestellte 4.4'-Dichlor-2.2'-Dinitrobiphenyl wird gut von warmen Alkohol und Benzol mit schwach gelber Farbe aufgenommen, schwer dagegen von Ligroin. Es schmilzt bei 136°.

0.2358 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 731 mm).



Dasselbe wurde auf analoge Weise, wie das soeben beschriebene Chlorderivat dargestellt. Beim Erhitzen von 5 g 1.4-Dibrom-2-Nitrobenzol und 2.2 g Kupfer beginnt die Umsetzung bei 190° und ist bei 225° beendet. Das Dibrom-Dinitrobiphenyl wird aus der Schmelze mittels heissen Alkohol extrahirt, woraus es in schönen, gelben Nadeln krystallisiert, die bei 138° schmelzen, leicht in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin löslich sind. (Ausbeute 65 pCt. der Theorie.)

0.2588 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 730 mm).

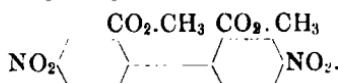


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 207, 340 [1881]; 174, 218 [1874].

<sup>2)</sup> Will man grössere Quantitäten Dichlor- oder Dibrom-Nitrobenzol auf einmal verarbeiten, so ist es ratsam, dies auf die beim *o*-Chlornitrobenzol angegebene Art und Weise (Zumischen von Sand) vorzunehmen.

Da die verschiedenen Bromnitrobenzoësäuren beim Behandeln mit Kupfer die entsprechenden Kupfersalze geben, welche nicht weiter in Reaction treten, so wurden zu den folgenden Versuchen die Ester der betreffenden Säuren verwendet. Die Condensationen verlaufen glatt und die Ausbeuten sind befriedigend.

4.4'-Dinitro-2.2'-Biphenyldicarbonsäure-Dimethylester,



Der als Ausgangsmaterial dienende 2-Brom-5-Nitrobenzoësäuremethylester wird durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die siedende Lösung von 23 g Bromnitrobenzoësäure in ca. 70 ccm Methylalkohol bereitet.

Der Ester scheidet sich nach beendigter Reaction in schönen, weissen, glänzenden Nadeln aus. Dieselben schmelzen nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei  $82^\circ$ , sind unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, werden von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen.

0.3090 g Sbst.: 15.4 ccm N ( $20^\circ$ , 726 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NBr}$ . Ber. N 5.38. Gef. N 5.50.

Behufs Condensation erhitzt man 7 g Ester mit 3.4 g Kupfer. Bis  $170^\circ$  ist keinerlei Reaction bemerkbar, dieselbe beginnt bei  $180^\circ$  und wird durch ein halbstündiges Erhitzen auf  $220^\circ$  zu Ende geführt. Nachdem der Rückstand mit Toluol ausgezogen wurde, scheiden sich aus der stark concentrirten Toluollösung der Dinitrodiphensäure-dimethylester, besonders auf Zusatz von Ligroin, in gelben Krystallen aus, die durch Umkrystallisation aus Methylalkohol gereinigt werden. Man erhält so gelbe kleine Prismen, die bei  $177^\circ$  schmelzen und mit dem von Shadwell<sup>1)</sup> aus Dinitrodiphensäure dargestelltem Producte identisch sind.

0.2782 g Sbst.: 19 ccm N ( $16^\circ$ , 731 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. N 7.77. Gef. N 7.73.

Der Dimethylester wurde des weiteren durch Verseifen mit Schwefelsäure in die entsprechende Dinitrodiphensäure übergeführt, welche sich mit der von Struve<sup>2)</sup> und Hummel<sup>3)</sup> dargestellten Säure identisch erwies.

0.9 g Dinitrobiphenylcarbonsäure-Dimethylester wurden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Zusatz von wenig Wasser am Rückflusskühler während einer halben Stunde gekocht. Aus der Lösung fällt man auf Zusatz von etwas Wasser die Dinitro-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1881, 842.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 75 [1877].

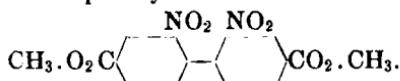
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 193, 181 [1878].

biphenyldicarbonsäure aus, die filtrirt, gewaschen und nochmals aus siedendem Wasser umkristallisiert wird. Man erhält danu feine, schwach gelbgefärbte Nadeln, die bei 248° schmelzen und zur Analyse bei 170° getrocknet wurden.

0.2752 g Sbst.: 21.4 ccm N (22°, 727 mm).

$C_{14}H_8O_8N_2$ . Ber. N 8.43. Gef. N 8.43.

**2.2'-Dinitro-4.4'-Biphenyldicarbonsäure-Dimethylester,**



Behufs Darstellung des für die Condensation nöthigen Ausgangsmaterials wurde in die siedende Lösung von 33 g 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure in 100 ccm Methylalkohol so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis sich der gebildete Ester bereits in der Siedehitze ausschied. (Ausbeute 33 g.) Durch Krystallisation aus Methylalkohol erhält man den 4-Brom-3-Nitrobenzoësäuremethylester in Form schöner, grosser, glänzender Nadeln, die bei 104° schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin sind und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0.2574 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 732 mm).

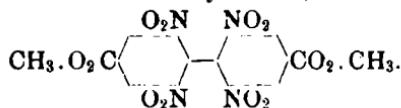
$C_8H_6O_4NBr$ . Ber. N 5.38. Gef. N 5.02.

5 g Bromnitrobenzoësäuremethylester wurden mit 2.5 g Kupfer auf bekannte Weise bis 170° erwärmt und durch kurzes Erhitzen (ca. 20 Minuten) auf 185° die Reaction zu Ende geführt. Nachdem die Schmelze mit Toluol wiederholt ausgekocht wurde, scheidet sich aus derfiltrirten, stark eingeengten Lösung, besonders auf Zusatz von etwas Ligroin, der Dimethylester der 2.2'-Dinitro-4.4'-Biphenyldicarbonsäure in kleinen, gelben Krystallen aus (Ausbeute 81 pCt.). Dieselben werden durch einmaliges Umlösen aus Methylalkohol in grossen, schönen Prismen erhalten, die bei 159—160° schmelzen, leicht in Eisessig und Benzol mit gelber Farbe, schwieriger in Alkohol und fast nicht in Aether und Ligroin löslich sind.

0.1852 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 729 mm). — 0.1618 g Sbst.: 0.3172 g  $CO_2$ , 0.0106 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{12}O_8N_2$ . Ber. C 53.33, H 3.33, N 7.77.  
Gef. » 53.46, » 3.47, » 7.17.

**2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-Biphenyl-Dicarbonsäure-Dimethylester,**



Vorstehende Verbindung wurde aus dem Methylester der 4-Chlor-3.5-Dinitrobenzoësäure dargestellt, jedoch muss auch

bei diesem Polynitrokörper die Condensation in Nitrobenzollösung vorgenommen werden, da beim Zusammenschmelzen des Esters mit Kupfer bei ca. 130° eine äusserst lebhafte, explosionsartige Reaction stattfand.

Der zu den Versuchen nötige Ester wurde aus der, von Hrn. F. Kehrmann uns freundlichst zur Verfügung gestellten Chlordinitrobenzoësäure gewonnen. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die siedende Lösung von 20 g Säure in 60 ccm Methylalkohol dargestellte Ester krystallisiert aus Methylalkohol in schönen, langen schwachgelb gefärbten Nadeln, welche schwierig von Wasser, leicht aber von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden und bei 175° schmelzen.

0.1720 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 728 mm).

$C_8H_5O_4N_2Cl$ . Ber. N 10.74. Gef. N 10.74.

6 g 4-Chlor-3.5-Dinitrobenzoësäuremethylester werden in 40 ccm Nitrobenzol gelöst und 4.3 g (3 Mol.) Kupfer allmählich hinzugefügt. Die Umsetzung verläuft recht gut, und das Kupfer wird nach und nach angegriffen. Aus der braunen, filtrirten Lösung scheidet sich nach starker Concentration auf Zusatz von Ligroin der Tetranitrobi-phenyl-Dicarbonsäure-Dimethylester in braunen Krystallen ab. (Ausbeute 54 pCt. der Theorie). Dieselben werden in wenig heissem Benzol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht undfiltrirt, wobei man beim Erkalten fast farblose Nadeln erhält, die bei 173° schmelzen. Dieselben sind wenig löslich in Alkohol, leicht dagegen in kochendem Benzol und fast unlöslich in Ligroin.

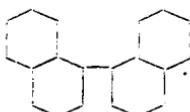
0.1640 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 729 mm). — 0.1234 g Sbst.: 0.1940 g  $CO_2$ , 0.0286 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}O_{12}N_4$ . Ber. C 42.66, H 2.22, N 12.44.

Gef. » 42.87, » 2.57, » 12.46.

Nachdem wir im Vorstehenden die Ueberführung von verschiedenen Halogennitrobenzolderivaten mittels Kupfer in die entsprechenden Biphenylverbindungen beschrieben haben, möchten wir heute noch die Condensation eines nitrofreien Derivates, nämlich des  $\alpha$ -Jodnaphthalins mit Kupfer erwähnen.

1.1'-Binaphyl,



Beim Erhitzen von 5 g  $\alpha$ -Jodnaphthalin und 2.5 g Kupfer im Reagensrohre macht sich bei 260° eine Veränderung des Kupfers bemerkbar und erst bei 285° ist die Umsetzung beendet. Man extrahiert das Reactionsproduct mit Alkohol, wobei sich beim Erkalten der filtrirten stark concentrirten Lösung das 1,1'-Binaphyl in weissen Krystallblättchen abscheidet. (Ausbeute 1.9 g; 74 pCt. der Theorie).

Durch Umkristallisiren aus Ligroin erhält man die Substanz rein. Dieselbe schmilzt bei  $155^{\circ}$  corr. (Lossen<sup>1)</sup> giebt  $154^{\circ}$  an), ist löslich in kaltem Benzol und siedendem Ligroin und besitzt im Uebrigen die von Lossen angegebenen Eigenschaften.

0.1426 g Sbst.: 0.4948 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 94.49, H 5.51.

Gef. \* 94.63, \* 5.75.

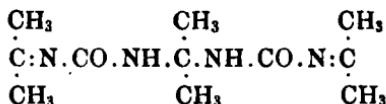
Genf, den 1. Juni 1901. Universitätslaboratorium.

### 386. Arthur Weinschenk: Ueber eine Condensation von Aceton mit Harnstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium des physikalischen Vereins in Frankfurt a/M.]  
(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Ueber Condensation von Aceton mit Harnstoff habe ich trotz eifrigsten Suchens in der Litteratur nur eine einzige Angabe von P. Riehm<sup>2)</sup> finden können. Dieser Autor ist durch Erhitzen von Aceton und Harnstoff mit Condensationsmitteln, wie Chlorzink und Phosphorpentoxyd, auf eine Temperatur von  $110-140^{\circ}$  zu sauerstofffreien Pyridinbasen gelangt.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob man nicht durch Wahl geeigneter Bedingungen bei einer niedrigeren Temperatur zu einem echten, also sauerstoffhaltigen Harnstoffderivat gelangen könne. Ich habe derartige Versuche ursprünglich in der Absicht unternommen, ringförmige Harnstoffverbindungen direct aus Aceton darzustellen, habe indess ein Product von der Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> erhalten, dessen relativ leichte Spaltbarkeit in seine Componenten eine ringförmige Auffassung unwahrscheinlich macht. Die Elementaranalyse des Körpers lehrt, dass sich 3 Moleküle Aceton mit 2 Molekülen Harnstoff unter Austritt von 3 Molekülen Wasser vereinigen. Das Condensationsproduct ist als Triacetondiharnstoff zu beziehen, welchem die Constitutionsformel



zukommen dürfte.

Während Harnstoff als solcher mit Aceton sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auch beim Kochen am Rückflusskühler condensiert, gelang die Vereinigung von salzaurem Harnstoff mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 141, 79 [1867].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 238, 20.