

0.1064 g Säure verbrauchen 3.4 ccm $\text{nm}^3/10\text{-Ba(OH)}_2$. — 0.0705 g Säure verbrauchen 2.3 ccm $\text{nm}^3/10\text{-Ba(OH)}_2$.

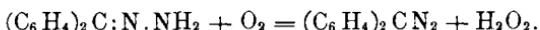
Äquivalentgewicht. Ber. 266.18. Gef. 312.9, 306.6.

Die Diphenylmethansulfonsäure ist auch direkt aus Diphenyldiazomethan zu erhalten, wenn man Schwefeldioxyd in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Wasser darauf einwirken läßt¹⁾. Auch bei diesem Versuch tritt sehr rasch Entfärbung des Diphenyldiazomethans ein. Zur Gewinnung der Sulfonsäure wird die ätherische Lösung öfter mit Wasser geschüttelt, wobei sie vollständig in die wäßrige Lösung übergeht, während in Äther die neutralen Produkte, Benzophenon und Schmieren, bleiben. Die wäßrige Lösung wird öfters ausgeäthert, im Vakuum eingedampft und die zurückbleibende Sulfonsäure ist nach dem Umkristallisieren aus Benzol identisch mit der aus den Estern gewonnenen.

202. H. Staudinger und Alice Gaule: Diphenyldiazomethan²⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Zur Darstellung. Diphenyldiazomethan wurde zuerst von Staudinger und Kupfer³⁾ durch Oxydation von Fluorenhydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd dargestellt. Es bot immer einige Schwierigkeit, ein gut wirkendes Quecksilberoxyd zu finden und das fein verteilte Metall aus der Lösung der Diazoverbindung zu entfernen. Darauf war es sehr willkommen, als sich eine neue Methode ausarbeiten ließ, nach welcher weit bequemer und billiger oxydiert werden kann. Diphenyldiazomethan entsteht nämlich glatt durch Autoxydation von Fluorenhydrazon in Gegenwart von Alkali:



Es tritt hierbei Wasserstoffsuperoxyd auf, ähnlich wie bei den Autoxydationen von Aldehydehydrazen zu Osazonen, welche von Biltz⁴⁾ und später von Busch und Dietz⁵⁾ untersucht wurden. Zwischenprodukte nach Art der Peroxyde von Busch und Dietz wurden nicht beobachtet.

¹⁾ Die Reaktion muß noch genauer untersucht werden, da bei einem neuen Versuch in größerer Menge indifferente Körper beobachtet wurden.

²⁾ Aliphatische Diazoverbindungen, 9. Mitteilung.

³⁾ B. 44, 2207 [1911]. ⁴⁾ A. 305, 165; 308, 1; 321, 1; 324, 310.

⁵⁾ B. 47, 3277 [1914].

Die Entdeckung dieser neuen Oxydationsmethode für Hydrazone erweckte die Hoffnung, neue, bisher nicht erhaltene Diazoverbindungen gewinnen zu können. Besonders Tetramethyl-*p,p'*-diaminodiphenyldiazomethan, welches von Staudinger und Kupfer durch Oxydation mit Quecksilberoxyd nicht dargestellt werden konnte, wäre wegen seiner Farbe von Interesse. Leider wird aber das Hydrazon des Michlerschen Ketons von Sauerstoff in alkalischer Lösung nicht angegriffen.

Ebensowenig reagieren Mesoxalesterhydrazone, Benzophenonhydrazone, *p*-Dimethylbenzophenonhydrazone, *p*-Methylbenzophenonhydrazone und Benzildihydrazone mit Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien. Einzig beim Benzilmonohydrazone trat die orange Farbe des Diazo-desoxybenzoins auf, allein dieses ließ sich nicht von beigemengten Schmieren trennen.

Zur Herstellung sehr unbeständiger Diazoverbindungen, wie Dimethyl-, Phenyl-, Phenyl-methyl-diazomethan, eignet sich diese Oxydationsmethode nicht, da die Hydrazone, z. B. Acetophenon-hydrazone, schon durch Feuchtigkeit sehr rasch in das entsprechende Ketazin verwandelt werden.

Zur Farbe. Diphenyldiazomethan ist bedeutend heller gefärbt als Diphenyldiazomethan. Das fällt auf; denn vergleicht man entsprechende Verbindungen, welche sich von Benzophenon und vom Fluorenon ableiten, so findet man die letzteren allgemein tiefer als erstere gefärbt¹⁾.

| | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| $(C_6 H_5)_2 C : C (C_6 H_5)_2$ | $(C_6 H_4)_2 C : C (C_6 H_4)_2$ |
| farblos | rot |
| $(C_6 H_5)_2 C : O$ | $(C_6 H_4)_2 C : O$ |
| farblos | gelb |
| $(C_6 H_5)_2 C : N$ | $(C_6 H_4)_2 C : N$ |
| $(C_6 H_5)_2 C : N$ | $(C_6 H_4)_2 C : N$ |
| farblos | tieflblaurot |
| $(C_6 H_5)_2 C N_2$ | $(C_6 H_4)_2 C N_2$ |
| tief blaustichigrot | tiefforangerot. |

Man könnte nun die Annahme machen, daß beim Diphenyldiazomethan eine Farbe zweiter Ordnung²⁾ vorläge, dann müßte z. B. das Tetramethyldiaminodiphenyldiazomethan tiefer als Diphenyldiazomethan gefärbt sein, event. blau oder grün.

Es ist aber noch eine andere Auffassung möglich. Bei aliphatischen Diazoverbindungen hellen — wie in der einleitenden Arbeit

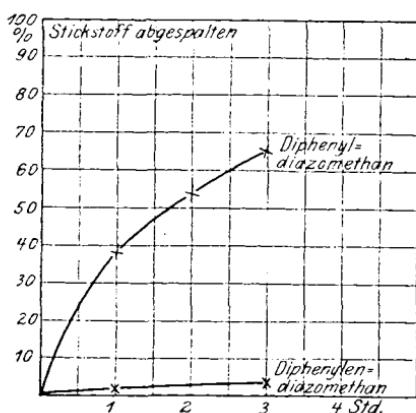
¹⁾ Thiofluorenon ist allerdings auch heller farbig als Thiobenzophenon.

²⁾ Vergl. Piccard, B. 46, 1843 [1913]; Strauß, B. 46, 2268 [1913].

ausgeführt wird — ungesättigte Gruppen, welche der Diazogruppe benachbart sind, die Farbe auf und machen die Verbindung gegen Säuren beständiger.

Dies trifft offenbar auch bei Einführung der Diphenyl- und der Diphenylengruppe zu: Das Diphenyldiazomethan ist dem ungesättigteren Charakter des Diphenylenrestes¹⁾ entsprechend nicht nur heller gefärbt, sondern auch weniger zersetzblich als Diphenyl-diazomethan.

Nachstehende Kurven veranschaulichen die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung bei Einwirkung von Essigsäure bei 0° auf verdünnte Lösungen.



Auch dieses Beispiel spricht dafür, daß für die Diazogruppe nicht die Thielesche, sondern die alte Curtiussche Formel: $\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}$ vorzuziehen ist.

Die Reaktionen. Abgesehen von Unterschieden in der Geschwindigkeit der Reaktionen, wie sie schon oben angedeutet wurden, stimmen die Umsetzungen des Diphenyldiazomethans in ihrem Verlauf mit denjenigen der früher untersuchten aliphatischen Diazoverbindungen — Diazoessigester, der beständiger ist, Diazomethan, Diphenyldiazomethan, die reaktionsfähiger sind —, weitgehend überein. Charakteristisch ist für Diphenyldiazomethan seine Tendenz, allen Stickstoff abzugeben. Beim Kochen der Benzollösung entsteht, wie schon früher beobachtet wurde²⁾, der Graebesche Kohlenwasserstoff,

¹⁾ Vergl. Henle, Dissert., München 1902; Thiele und Bruckner, A. 347, 229 und 290; Thiele, B. 33, 666 [1900]; Staudinger und Con, A. 384, 38.

²⁾ Staudinger und Kupfer, B. 44, 2208 [1911].

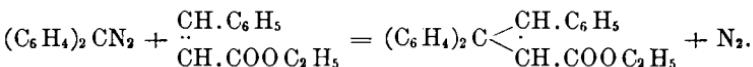
d. h. Di-biphenylen-äthylen, während aus Diphenyldiazomethan unter den gleichen Bedingungen nur ca. die Hälfte des Stickstoffs abgespalten wird und das Azin des Benzophenons zurückbleibt¹⁾. Der Graebe-sche Kohlenwasserstoff entsteht ebenfalls fast ausschließlich beim Kochen von Diphenyldiazomethan mit Toluol, Wasser und Alkohol.

Der Fluorenalkohol bildet sich nur in der Kälte, wenn man auf die alkoholische Lösung von Diphenyldiazomethan angesäuertes Wasser einwirken läßt, während Glykolester beim Kochen von Diazoessigester mit Wasser erhalten wurde²⁾. Ein Äthyläther, entsprechend den aus Alkohol und Diazoessigester³⁾ oder Diphenyldiazomethan dargestellten Verbindungen konnte nicht gewonnen werden.

Glatt und analog den andern Verbindungen der Reihe³⁾ verliefen die Reaktionen mit Halogenwasserstoff, mit organischen Säuren, Halogen und Anilin. Die Reaktionsprodukte: Fluorenylacetat, Fluorenylbenzoat, 9-Monochlorfluoren, 9,9-Dibromfluoren, Fluorenylanilin, wurden großenteils in befriedigender Ausbeute erhalten. Ketazin, welches bei den Reaktionen des Diphenyldiazomethans häufig auftritt, konnte hier nur in geringen Mengen nachgewiesen werden; dagegen bildet sich fast überall der Graebesche Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt.

Sehr deutlich zeigt sich die Neigung, allen Stickstoff abzuspalten, im Verhalten gegenüber Körpern mit Äthylendoppelbindung. Buchner⁴⁾ und Darapsky⁵⁾ hatten aus Diazoessigester mit ungesättigten Fett-säuren Pyrazolinderivate erhalten, Pechmann⁶⁾ ein solches aus Diazomethan und Fumarsäureester, Pfenninger⁷⁾ aus Diphenyldiazomethan und Fumarester.

Mit Fumarester und Zimtester reagiert Diphenyldiazomethan schon in der Kälte unter Stickstoffabspaltung, und es bilden sich Cyclopropan-Derivate, ohne daß Pyrazolin-Derivate zu isolieren sind:



Die Cyclopropancarbonester lassen sich zu den entsprechenden Säuren verseifen. Diese sind ebenso wie die einfachen Trimethylen-carbonsäuren⁸⁾ gegen Kaliumpermanganat sehr beständig.

¹⁾ Pfenninger, Dissert., Zürich 1915. ²⁾ Curtius, J. pr. [2] 38, 396.

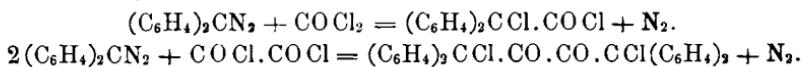
³⁾ Vergl. Curtius, J. pr. [2] 38, 396, für Diazoessigester; Pechmann, B. 28, 855 [1895], für Diazomethan; Pfenninger, Dissert., Zürich 1915, für Diphenyldiazomethan.

⁴⁾ A. 273, 222. ⁵⁾ B. 43, 1116 [1910]. ⁶⁾ B. 27, 1890 [1894].

⁷⁾ Dissert., Zürich 1915. ⁸⁾ Buchner, A. 284, 198.

Einzig mit Diphenylketen konnte aus Diphenyldiazomethan ein stickstoffhaltiger Körper gewonnen werden, dessen Konstitution aber noch nicht sicher feststeht.

Organische Säurechloride setzen sich mit Diphenyldiazomethan wie mit Diphenyldiazomethan um. So erhält man mit Phosgen Diphenylchlor-essigsäurechlorid, mit Oxalylchlorid Di-biphenyl-dichlor-diacetyl, mit Oxalylbromid Dibiphenyl-dibrom-diacetyl.



Auch anorganische Säurechloride, wie Nitrosylchlorid, Sulfurylchlorid, wirken auf Diphenyldiazomethan lebhaft ein, Thionylchlorid nur träge. Das Reaktionsprodukt mit Sulfurylchlorid ist 9.9-Dichlorfluoren.

Experimenteller Teil.

Autoxydation des Fluorenon-hydrazons¹⁾.

100 g dieses Körpers wurden mit etwa 200 ccm Alkohol, in welchem 1.5 g Natrium gelöst wurden, in einen dickwandigen Saugkolben gebracht und unter Durchleiten von kohlendioxydfreier Luft mit Glaskugeln 1—2 Tage geschüttelt. Wenn der Brei eine gleichmäßige hellrote Färbung erhalten hatte, wurde mit viel Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeit entwickelte in der Wärme reichlich Sauerstoff, und Wasserstoffsuperoxyd ließ sich in ihr mit Jodkalium nachweisen. Nach dem Trocknen auf Ton wurde aus Ligroin umkristallisiert. Hierbei darf nur kurz und nicht über 50—60° erhitzt werden, da sonst Zersetzung eintritt. Aus 100 g Fluorenonhydrazone wurden 70 g reines Diphenyldiazomethan gewonnen. Das Rohprodukt ist mit Fluoren verunreinigt, das in der Mutterlauge bleibt; letzteres ist aus dem Hydrazon durch Stickstoffabspaltung unter dem Einfluß von Alkalien entstanden²⁾.

Zum Beweis dafür, daß bei der Autoxydation keine Zwischenprodukte mit Alkali auftreten, dient folgender Versuch:

Reines Fluorenonhydrazone und alkoholische Natriumäthylatlösung wurden 24 Stunden unter Luftabschluß geschüttelt. Es trat dabei noch keine Rotfärbung auf. Das abfiltrierte Produkt wurde gewaschen und durch Petroläther in unverändertes Hydrazon, Schmp. 146°, und Fluoren, Schmp. 113°, zerlegt²⁾.

¹⁾ Staudinger und Kupfer, B. 44, 2207 [1911]; Wieland, A. 381, 231.

²⁾ Vergl. dazu Staudinger und Kupfer, B. 44, 2207 [1911]; vergl. über den Einfluß des Alkalis, Wolff, A. 394, 86.

Reaktionen des Diazo-fluorens.

Fluorenylalkohol. 5 g Diphenyldiazomethan wurden in 50 ccm Alkohol¹⁾ 10 ccm Wasser und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure mehrere Tage stehen gelassen. Von wenig gebildetem Ketazin wurde dann abfiltriert. Beim Eindampfen schied sich der Alkohol ab und wurde aus Petroläther umkristallisiert: feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 153°. Denselben Schmelzpunkt fanden Schmidt und Stützel²⁾, welche den Alkohol aus dem entsprechenden Amin mit salpetriger Säure erhalten hatten.

9-Monochlor-fluoren. In die Lösung von 3 g Diphenyldiazomethan in etwa 50 ccm absolutem Äther wurde solange trocknes Salzsäuregas eingeleitet, als Stickstoff entwich. Beim Absaugen des Äthers schied sich das Chlorid, durch Graebeschen Kohlenwasserstoff gefärbt, in guter Ausbeute aus. In der Mutterlauge konnte neben Schmieren noch wenig Ketazin nachgewiesen werden. Das 9-Monochlorfluoren wurde, aus Alkohol umkristallisiert, in weißen Nadeln vom Schmp. 92° erhalten. Werner und Grob hatten es durch Einwirkung von PCl_5 auf Fluorenylalkohol dargestellt und geben den Schmp. 90° an³⁾.

9,9-Dibrom-fluoren. 10 g Diphenyldiazomethan wurden in Schwefelkohlenstofflösung unter Kühlung mit 5 g Brom tropfenweise versetzt. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde es durch Umkristallisieren aus Petroläther von beigemengtem Tetraphenylenäthylen und Ketazin befreit. Farblose Nadeln vom Schmp. 114° aus Aceton.

0.2395 g Sbst.: 0.4237 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.2694 g Sbst.: 0.3126 g $AgBr$.

$C_{13}H_8Br_2$. Ber. C 48.16, H 2.5, Br 49.35.

Gef. » 48.25, » 2.66, » 49.37.

Fluorenyl-anilin. 5 g Diphenyldiazomethan wurden ohne Lösungsmittel mit 5 ccm Anilin 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten blieb eine feste, röthlich gefärbte Masse, welche in Äther aufgenommen wurde. Mit Salzsäure wurde daraus ein in Wasser schwer lösliches Salz gefällt. Aus diesem konnte mit Natronlauge die freie Base in Form fast farbloser Krystallnadeln vom Schmp. 121° (aus Aceton) gewonnen werden.

0.1182 g Sbst.: 5.9 ccm N (18.5°, 724 mm).

$C_{19}H_{15}N$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.57.

Essigsäure-fluorenylester. 5 g Diphenyldiazomethan wurden mit 3 g frisch destilliertem Eisessig über Nacht stehen gelassen. Von

¹⁾ Beim Kochen mit Alkohol entsteht hauptsächlich Graebescher Kohlenwasserstoff.

²⁾ A. 370, 18.

³⁾ B. 37, 2896 [1904].

wenig Ketazin wurde abfiltriert und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Äther: farblose Krystalle vom Schmp. 75°. Denselben Schmelzpunkt fand Barbier¹⁾, während Schmidt und Metzger²⁾, welche zwei isomere Ester aus Diphenylenglykolsäure und Essigsäureanhydrid erhalten hatten, die Schmelzpunkte zu 69—70° und 208—209° angeben.

Benzoësäure-fluorenylester. Während Diazomethan und Diphenyldiazomethan schon in der Kälte mit Benzoësäure lebhaft Stickstoff entwickeln, muß Diphenyldiazomethan mit der Säure erwärmt werden, um eine Reaktion zu bewirken.

Bei längerem Stehen der Diazoverbindung mit der berechneten Menge Benzoësäure in Ätherlösung blieb sie unverändert. Erst nach Zugabe der doppelten Menge Säure und längerem Erwärmen bis schließlich auf 80° wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches von Benzoësäure und viel beigemengtem Graebeschem Kohlenwasserstoff befreit und aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der noch schwach rötlichen Krystalle lag bei 100°.

0.1434 g Sbst.: 0.4388 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂. Ber. C 83.90, H 4.93.

Gef. » 83.45, » 5.29.

Schmidt und Stützel³⁾ hatten aus Fluorenylalkohol und Benzoylchlorid einen Benzoësäurefluorenylester vom Schmp. 161° dargestellt. Möglicherweise liegt hier ein ähnlicher Isomeriefall vor, wie er von Schmidt und Metzger für Essigsäurefluorenylester gefunden wurde.

1-Diphenyl-cyclopropan-2,3-dicarbonsäureester,

$$(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH.COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array} .$$

10 g Diphenyldiazomethan wurden fein gepulvert in etwa 50 ccm Äther suspendiert und mit 10 g Fumarsäureäthylester versetzt. Nach kurzem Stehen in der Kälte spaltete sich unter Erwärmung lebhaft Stickstoff ab. Nach einigen Tagen wurde von etwas Ketazin abfiltriert. Beim Stehen schieden sich 10.5 g des Cyclopropanerivates in Form fast farbloser Krystalle vom Schmp. 104° ab. Aus Alkohol umkristallisiert.

0.1090 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1279 g Sbst.: 0.3507 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₄. Ber. C 74.99, H 6.00.

Gef. » 74.82, » 6.24.

¹⁾ Aus Fluorenalkohol und Essigsäureanhydrid. A. ch. [5] 7, 506.

²⁾ B. 39, 3895 [1906].

³⁾ A. 370, 19.

Die Säure. 10 g des Esters wurden mit 2-fach äquivalenter Menge alkoholischem Kali verseift. Nach zweitägigem Stehen wurde der Alkohol abgedampft und das Salz in wenig Wasser aufgenommen. Mit verdünnter Salzsäure wurde die Säure als weißes Pulver ausgefällt, welches bei 270° braun wird. Sie ließ sich aus Eisessig in Form farbloser Täfelchen krystallisiert erhalten.

0.1868 g Sbst.: 0.4942 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₄. Ber. C 72.8, H 4.3.

Gef. » 72.1, » 4.43.

Die Säure verändert Kaliumpermanganat in Gegenwart von Soda auch bei tagelangem Stehen nicht. Nach Wochen erst schied sich Braunstein aus.

1-Diphenylen-2-phenyl-cyclopropan-3-carbonsäureester,

$$(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} \text{CH.COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH.C}_6\text{H}_5 \end{array},$$

5 g Diphenyldiazomethan wurden in Äther-Suspension mit äquivalenter Menge Zimtester stehen gelassen. Es findet sehr langsam Stickstoffabspaltung statt¹⁾. Nach etwa 3 Wochen hatten sich orangefarbene Krystalldrusen ausgeschieden, ein Gemisch von Graebeschem Kohlenwasserstoff und obigem Körper, das durch öfteres Umkrystallieren aus Alkohol getrennt wurde. Weiße Blättchen vom Schmp. 116°.

0.1034 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.4009 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₂. Ber. C 84.7, H 5.9.

Gef. » 84.37, » 5.94.

Die Säure. Der noch stark mit Graebeschem Kohlenwasserstoff verunreinigte rohe Ester wurde mit doppeltmolekularer Menge alkoholischem Kali erst in der Kälte, dann einige Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach Abdampfen des Alkohols wurde das Salz in viel Wasser aufgenommen. Es schied sich daraus beim Erwärmen als Gallerte aus, welche bei starker Verdünnung durchs Filter ging, das den Graebeschen Kohlenwasserstoff zurückhielt. Aus dem Filtrat wurde die Säure mit Salzsäure gefällt. Aus Benzol: hellorange Kräckchen. Schmp. 211°.

0.1358 g Sbst.: 0.4205 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 84.6, H 5.1.

Gef. » 84.57, » 5.3.

Die alkalische Lösung der Säure ist gegen Kaliumpermanganat beständig.

¹⁾ Daß Zimtester langsamer reagiert als Fumarester, wurde auch in anderen Fällen beobachtet.

Diphenylen-diazomethan mit Diphenylketen.

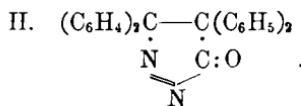
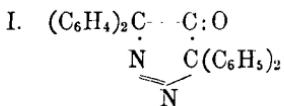
10 g Diphenyldiazomethan in Benzol wurden in Kohlendioxyd-atmosphäre mit etwa 10 g Diphenylketen versetzt. Nach 12-stündigem Stehen und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad¹⁾ wurde das Benzol abgesaugt und die zurückbleibende dunkle Schmiere mit Äther überschichtet. Nach einigen Tagen war das Produkt krystallinisch geworden. Aus Essigester: gelbe Täfelchen vom Schmp. ca. 162° unter Zersetzung.

0.1105 g Sbst.: 0.3389 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 725 mm).

C₂₇H₁₈ON₂. Ber. C 83.9, H 4.7, N 7.25.

Gef. » 83.64, • 4.86, » 7.23.

Bei dieser Zusammensetzung sind zwei Konstitutionen des Anlagerungsproduktes möglich:

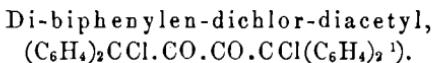


II müßte voraussichtlich beim Erwärmen leicht Stickstoff und Kohlenoxyd abspalten unter Bildung von Diphenyl-diphenylenäthylen.

Beim Erhitzen auf 260° konnten indessen aus einer kleinen Probe zwar 80—90 % des Stickstoffs, aber keine Spur Kohlenoxyd abgespalten werden. Der Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

Diphenylen-diazomethan und Phosgen.

3 g Diphenyldiazomethan in 10 ccm Petroläther wurden mit 2 g flüssigem Phosgen im Bombenrohr eingeschmolzen. Nach 3 Tagen wurde die gebildete gelbbraune Kruste aus absolutem Äther umkristallisiert und so Diphenylen-chlor-essigsäurechlorid in farblosen Nadeln vom Schmp. 129° erhalten²⁾. Ausbeute an Rohprodukt 3.5 g.



Unter Eiskühlung wurden 7.5 g Diphenyldiazomethan (2 Mol.) in Benzol mit 2 g Oxalylchlorid (1 Mol.) tropfenweise versetzt. Es tritt sofort lebhafte Stickstoffabspaltung ein. Beim Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallisiert aus. Aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 190—191°.

¹⁾ Das Diphenyldiazomethan reagiert auch hier schwerer als das Diphenylprodukt.

²⁾ Siehe B. 39, 3062 [1906].

0.1438 g Sbst.: 0.3891 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 0.0974 g AgCl. — 0.1851 g Sbst.: 0.5022 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1304 g AgCl.

C₂₈H₁₆O₂Cl₂. Ber. C 73.86, H 3.54, Cl 15.56.
Gef. » 73.77, » 3.82, » 15.24.

Di-biphenylen-dibrom-diacetyl, (C₆H₄)₂CBr.CO.CO.CBr(C₆H₄)₂.

Zu 3.5 g (2 Mol.) Diphenyldiazomethan in Benzollösung wurden unter Kühlung 2 g (1 Mol.) Oxalylbromid getropft. Heftige Gasentwicklung. Beim Stehen scheidet sich ein Krystallbrei aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol: gelbe Blättchen vom Schmp. 203—204°.

0.2572 g Sbst.: 0.1767 g AgBr.

C₂₈H₁₆O₂Br₂. Ber. Br 29.38. Gef. Br 29.58.

Weder beim kurzen Kochen mit Zink in Benzol, noch mit molekularem Silber in Alkohol fand Reaktion statt. Bei längerem Kochen des Bromderivates mit Zinkspänen konnten mit Silbernitrat im wäßrigen Auszug zwar Bromionen nachgewiesen werden, aber das Reaktionsprodukt, welches bei 176° unter Zersetzung schmolz, enthielt (C₆H₄)₂C.C(C₆H₄)₂ immer noch Brom. Die Bildung eines Vierringes O:C.C:O

konnte nicht nachgewiesen werden.

9.9-Dichlor-fluoren
aus Diphenylen-diazomethan und Sulfurylchlorid.

Unter Kühlung wurde zur absolut-ätherischen Lösung (100 ccm) von 6 g Diphenyldiazomethan die Lösung der 2-fach äquivalenten Menge Sulfurylchlorid in 50 ccm absolutem Äther getropft. Stickstoff entweicht, und eine flockige Masse scheidet sich aus. Nach Absaugen des Äthers und Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 100—102°²⁾. Daneben entsteht Ketazin.

¹⁾ Diphenylen-chlor-brenztraubensäurechlorid wurde hier nicht erhalten auch bei anderen Gewichtsverhältnissen, während das entsprechende Derivat aus Diphenyldiazomethan und Oxalylchlorid nachgewiesen werden konnte. Pfenninger, Dissert. 1915.

²⁾ 9.9-Dichlorfluoren wurde von Schmidt und Stützel aus Phosphor-pentachlorid und Fluorenon hergestellt und als weiße Krystalle vom Schmp. 99° beschrieben. Vergl. ferner Schmidt und Wagner, B. 43, 1798 [1910]. Norris, B. 43, 2948 [1910], der den Körper auf gleiche Weise hergestellt hat, beschreibt ihn als strohgelbe Krystalle vom Schmp. 101.5—102.5°. Nach Dütschmann, Dissert., Straßburg 1913, S. 33, ist das Chlorid weiß. Schmp. 102—102.5°.