

Zusammenfassung.

1. Die bisher unbekannten einfachen Fulminate des Cadmiums, Thalliumoxyduls und Kupferoxyduls wurden mit Hilfe der Amalgame aus Silber- und Quecksilberfulminat dargestellt und charakterisiert.

2. Aus Carbonaten oder basischen Aziden wurde mit ätherischer Azoinidlösung neben dem schon bekannten wasserhaltigen Nickelazid neu das Kobalt-, sowie Zink- und Manganooxid gewonnen, während Ferri- und Chromiazid als nicht einheitliche Komplexe entstanden.

89. W. Borsche und B. G. B. Scholten: Über einige neue Diphenyl-Abkömmlinge¹⁾.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 19. Februar 1917.)

Die im Folgenden veröffentlichten Versuche knüpfen an eine Untersuchung über Abkömmlinge des *o*-Oxy-diphenyls an, die der eine von uns schon vor längerer Zeit begonnen hatte, dann aber wegen des nur schwierig in größerer Menge zu beschaffenden Ausgangsmaterials zunächst unvollendet abbrechen mußte. Vor einigen Jahren ist dieses jedoch technisch zugänglich geworden, und das hat uns angeregt, die Untersuchung wieder aufzunehmen und sie nach verschiedenen Richtungen hin abzurunden und weiterzuführen.

Das Ausgangsmaterial für die verschiedenen früher²⁾ beschriebenen *o*-Oxy-diphenyl-Derivate bildete Phenyl-benzochinon-3-oxim (I.),



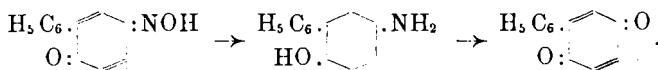
das in mäßiger Menge (7—8% der Theorie) entsteht, wenn man Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Chinonoxim einwirken läßt.

Seine Zugehörigkeit zur Gruppe des *o*-Oxy-diphenyls (II.) war aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure abgeleitet. Es wurde nämlich durch sie in ein Dinitro-oxy-diphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$, verwandelt, das unter denselben Bedingungen auch aus *o*-Oxydiphenyl gewonnen werden konnte. Versuche, letzteres zum Phenylchinonoxim zu nitrosieren, hatten dagegen keinen rechten Erfolg gehabt, weil die geringe seinerzeit verfügbare Menge

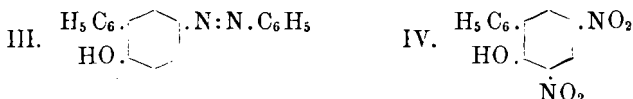
¹⁾ Vergl. auch B. G. B. Scholten: »Über einige neue Diphenyl-Abkömmlinge«, Dissertation 1915.

²⁾ A. 312, 211, Göttingen [1900].

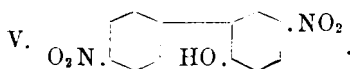
o-Oxydiphenyl nicht erlaubte, die besten Bedingungen dafür auszuprobieren. Wir haben das jetzt nachgeholt und gefunden, daß sich *o*-Oxydiphenyl in Essigsäure gelöst durch Natriumnitrit recht glatt in Phenyl-benzochinon-3-oxim überführen läßt. Um zum Phenyl-benzochinon selbst zu gelangen, haben wir das Oxim früher mit Zinn und Salzsäure zu 5-Amino-2-oxy-diphenyl reduziert und letzteres mit Chromsäure oxydiert:



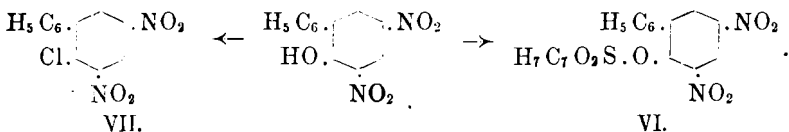
Aus *o*-Oxydiphenyl gewinnt man es indessen bequemer mit Hilfe der Azoverbindung (III.), die in Natronlauge gelöst durch Hydrosulfit glatt in Anilin und Amino-oxy-diphenyl zerlegt wird.



Das vorhin erwähnte Dinitro-2-oxy-diphenyl ist a. a. O. als 3,5-Dinitro-Derivat (IV.) bezeichnet worden, ohne daß diese an sich wahrscheinlichste Stellung der Nitrogruppen jedoch bisher wirklich bewiesen wäre. Nach neueren Erfahrungen mußten wir auch mit der Möglichkeit rechnen, daß sie entsprechend Formel V auf beide Hälften des Moleküls verteilt wären:



Wir haben uns deshalb bemüht, Formel IV experimentell sicherzustellen, und uns dazu einer von Ullmann und Nadai¹⁾ aufgefundenen Reaktion bedient, nach der *o*, *p*-Dinitrophenole beim Erwärmen mit *p*-Toluol-sulfochlorid und Dialkylanilin neben den zu erwartenden *p*-Toluol-sulfonestern erhebliche Mengen von *o*, *p*-Dinitrochlorbenzolen ergeben. Unser Dinitro-oxydiphenyl lieferte dabei *p*-Toluolsulfonester (VI.) und 3,5-Dinitro-2-chlor-diphenyl (VII.) zu etwa gleichen Teilen:

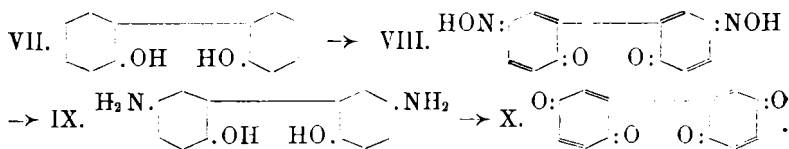


Unsre ursprüngliche Annahme über die Stellung der Nitrogruppen war also richtig. Im übrigen war uns das Ergebnis unsres Versuches auch in präparativer Hinsicht sehr willkommen. Denn vom *o*-Chlor-

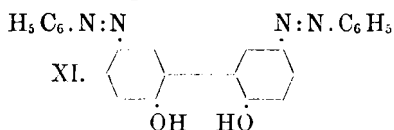
¹⁾ B. 41, 1870 [1908].

diphenyl¹⁾ aus läßt sich, wie wir fanden, die 3,5-Dinitroverbindung nicht gewinnen, weil in den Halogen-Substitutionsprodukten des Diphenyls anders als in den Oxy-diphenylen und ihren Äthern der richtende Einfluß des Phenyls den der Halogenatome überwiegt, und wenn beide, wie im vorliegenden Fall, einander entgegenwirken, bei weiterer Substitution zu einem schwierig zu trennenden Gemisch verschiedener Verbindungen führt.

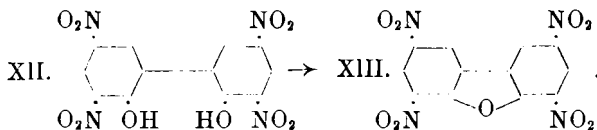
Die bei der Beschäftigung mit dem *o*-Oxy-diphenyl gewonnenen Erfahrungen haben wir zunächst auf das jetzt ebenfalls im Handel vorkommende *o, o'*-Dioxy-diphenyl (VII.) übertragen. Es läßt sich, in Eisessig gelöst, durch salpetrige Säure noch leichter als *o*-Phenylphenol in die zugehörige Nitrosoverbindung, Dichinon-3,3'-dioxim (VIII.) und weiter über 5,5'-Diamino-2,2'-dioxy-diphenyl (IX.) hinweg in Dichinon (X.) verwandeln:



Doch dürften auch hier wieder als Ausgangsmaterial für IX und X die Oxyazokörper vom Typus des 5,5'-Dibenzolazo-2,2'-dioxy-diphenyls (XI.) den Vorzug verdienen:



Das *o, p*-Dinitrophenol der 2,2'-Diphenolreihe, 3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dioxy-diphenyl (XII.), ist schon 1902 von Diels und Bibergeil²⁾ beschrieben worden. Wir haben es wie 3,5-Dinitro-2-oxydiphenyl mit *p*-Toluolsulfocbchlorid und Dimethylanilin erwärmt, in diesem Fall aber weder Toluol-sulfonester noch Chlorderivat erhalten, sondern ausschließlich 3,5,3',5'-Tetranitro-diphenylenoxyd (XIII.):

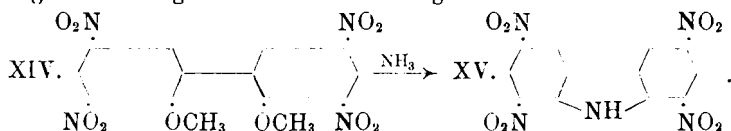


Es war augenscheinlich zuerst Hydroxyl durch Chlor ersetzt, das Chlor dann aber gleich mit dem Wasserstoff des zweiten Hydroxyls

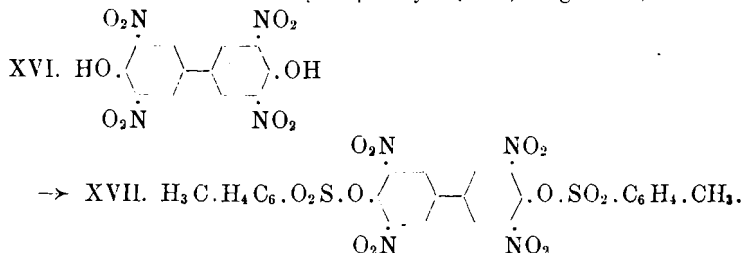
¹⁾ Dargestellt durch Destillation von 17 g *o*-Oxydiphenyl mit 25 g Phosphor-pentachlorid; Ausbeute 5 g. Siehe auch Kramers A. 189, 144 [1877].

²⁾ B. 35, 311 [1902].

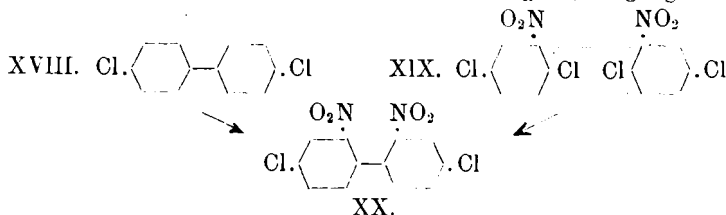
als Salzsäure abgespalten und dadurch die Bildung von 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dichlor-diphenyl, das wir als Ausgangspunkt für eine Reihe weiterer Versuche benutzen wollten, verhindert worden. Wir fanden jedoch, daß es wenigstens bei der Darstellung von 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol (XV.) durch 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dianisol (XIV.) vertreten werden kann, das bei 150° mit alkoholischem Ammoniak recht glatt in der gewünschten Weise reagiert:



Der Mißerfolg, den wir bei unsern Bemühungen um die Gewinnung von Tetranitro-*o,o'*-dichlor-diphenyl zu verzeichnen hatten, hat uns schließlich noch zu einigen Parallelversuchen mit seinen *m,m'*- und *p,p'*-Isomeren veranlaßt. Um 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dichlor-diphenyl zu erhalten, haben wir sowohl die Ullmannsche Reaktion auf das vom Benzidin aus leicht zugängliche 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl (XVI.) angewandt, wie auch

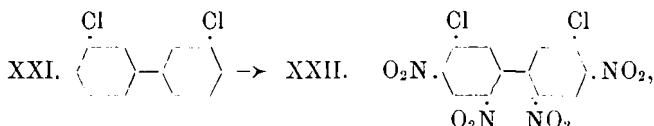


p,p'-Dichlor-diphenyl (XVIII.) unter denselben Bedingungen nitriert, wie sie bei der Darstellung von 2.4-Dinitro-chlorbenzol aus Chlorbenzol in Anwendung kommen. Unser Ziel konnten wir jedoch auf keinem von beiden Wegen erreichen. Bei der Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin auf Tetranitro-*p,p'*-diphenol entstand ausschließlich der Di-*p*-toluolsulfonester (XVII.), und beim Nitrieren von *p,p'*-Dichlor-diphenyl (XVIII.) nur eine Dinitroverbindung, die zudem die Nitrogruppen nicht in *o*-, sondern in *m*-Stellung zum Chlor enthält. Denn sie erwies sich als identisch mit dem Kuppelungsprodukt (XX.) aus zwei Mol. Nitro-*p*-dichlorbenzol (XIX.), dessen Konstitution schon Ullmann und Russel Forgan²⁾ festgelegt haben:



¹⁾ B. 34, 3804 [1901].

Dagegen läßt sich *m,m'*-Dichlor-diphenyl (XXI.) glatt zu 2.4.2'.4'-Tetranitro-5.5'-dichlor-diphenyl (XXII.) mit beweglichem Halogen nitrieren:



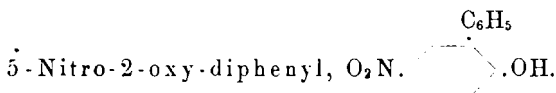
weil hier Chlor und Phenyl die in das Molekül eintretenden Nitrogruppen im gleichen Sinne dirigieren. Ob es sich auch aus 2.4.2'.4'-Tetranitro-5.5'-dioxy-diphenyl nach dem Verfahren von Ullmann und Nadai gewinnen läßt, werden wir untersuchen, sobald wir über diese bisher noch unbekannte Verbindung verfügen.

Experimentelles.

A. Abkömmlinge des *o*-Oxy-diphenyls.

Phenyl-benzochinon-3-oxim, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (I).

17 g *o*-Oxy-diphenyl werden in 400 ccm Eisessig gelöst, mit 325 ccm Wasser verdünnt und unter guter Kühlung langsam mit 7.5 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser vermischt. Man bekommt so zunächst eine klare, rotbraune Lösung, die, im Eisschrank aufbewahrt, nach einiger Zeit reichlich bräunliche Kryställchen von Phenylchinon-3-oxim abzuscheiden beginnt. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden sie abgesaugt, mit kalter 33-prozentiger Essigsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich wiederholt aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Sie stimmen danach in Aussehen und sonstigen Eigenschaften vollkommen mit den a. a. O. beschriebenen Präparaten von Phenylchinon-oxim überein.



Da *o*-Oxy-diphenyl auch bei vorsichtigem Nitrieren überwiegend 3.5-Dinitroverbindung liefert, wird obige Mononitroverbindung besser durch Oxydation von Phenylchinon-3-oxim dargestellt. Wir haben dazu früher verdünnte Salpetersäure empfohlen, jetzt aber gefunden, daß sie auch in alkalischer Lösung leicht zu erreichen ist, wenn man eine Lösung von 4 g Phenylchinon-oxim in 100 ccm 10-prozentiger Kalilauge 2 Stunden mit 25 g Ferricyankalium in 100 ccm Wasser kocht oder dieselbe Menge Ausgangsmaterial in 50 ccm 2½-prozentiger Natronlauge 10–15 Minuten mit 25 ccm käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung zum Sieden erhitzt.

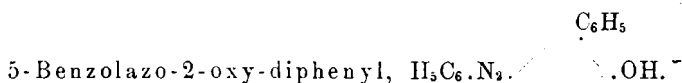
In beiden Fällen läßt man erkalten, filtriert, schüttelt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther aus und entzieht diesem die aufgenommene Nitroverbindung wieder durch verdünnte Alkalilauge. Durch Säuern wird sie daraus als gelbliches Öl gefällt, das schnell erstarrt und aus 30-prozentigem Alkohol in den bekannten gelben Nadeln vom Schmp. 128° krystallisiert.

Wenn man 5-Nitro-2-oxydiphenyl in methylalkoholischer Lösung mit den berechneten Mengen Natriummethylat und Dimethylsulfat erwärmt, entsteht in guter Ausbeute 5-Nitro-2-methoxy-diphenyl [2-Phenyl-4-nitro-anisol], $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)$, das sich im Gegensatz zu dem freien Phenol überraschend glatt auch durch Nitrieren von 2-Phenylanisol erhalten läßt:

10 g o-Phenyl-anisol¹⁾ werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 25 ccm Salpetersäure, D. 1.39, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Gemisch färbt sich dabei zunächst fast schwarz, hellt sich dann aber wieder auf und scheidet beim Erkalten etwa die Hälfte des entstandenen Phenyl-nitroanisols in schönen Krystallblättchen ab. Der Rest wird durch Wasser gefällt und alles zusammen durch Krystallisation aus wenig Methylalkohol gereinigt, aus dem es sich in hellgelben, spröden Nadeln vom Schmp. $95-96^{\circ}$ absetzt.

0.1707 g Sbst.: 9.8 ccm N (20° , 745 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 6.13. Gef. N 6.44.

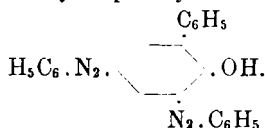


17 g o-Oxy-diphenyl werden mit 15 g Natriumhydroxyd in 350 ccm Wasser gelöst und unter den üblichen Bedingungen mit einer Diazobenzolchloridlösung aus 10 g Anilin gekuppelt. Dabei fällt ein nicht sehr beträchtlicher Niederschlag aus; das Filtrat davon sättigt man mit Kohlendioxyd und reinigt die so abgeschiedene rohe Azoverbindung durch Krystallisation aus Essigsäure, aus der sie in gelben Nadeln vom Schmp. $94-95^{\circ}$ herauskommt.

0.1980 g Sbst.: 18.0 ccm N (20° , 750 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 10.22. Gef. N 10.22.

Der Filtrerrückstand ist nichts anderes als die Na-Verbindung des 3,5-Di-benzolazo-2-oxy-diphenyls,



¹⁾ Aus 9.2 g o-Oxy-diphenyl in 30 ccm 10-prozentiger Natronlauge und 10 g Dimethylsulfat; farbloses, eigenartig riechendes Öl vom Sdp.₁₈ $159-160^{\circ}$.

Dieses selbst läßt sich daraus durch Umkrystallisieren aus Eisessig in braunen Nadeln vom Schmp. 157° gewinnen.

0.1241 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{24}H_{18}ON_4$. Ber. N 14.80. Gef. N 14.77.

Um die Monoazoverbindung zu 5-Amino-2-oxy-diphenyl zu reduzieren, lösten wir sie in heißer, verdünnter Natronlauge und fügten heiße, konzentrierte Natriumhydrosulfidlösung hinzu, bis sie sich völlig entfärbt hatte. Das Aminophenol fiel dabei in weißen Flocken aus; aus Benzol, von dem es auch in der Wärme ziemlich schwer aufgenommen wird, erhielten wir es in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir etwas höher als früher angegeben, bei 201°, beobachteten. Die Ausbeute daran war recht gut, blieb dagegen weit hinter unseren Erwartungen zurück, als wir Phenylchinonoxim auf dieselbe Weise zu reduzieren versuchten¹⁾.

3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyl, $C_{12}H_8O_3N_2$ (IV.).

Um diese bereits früher beschriebene Verbindung in größerer Menge aus *o*-Phenyl-phenol zu bereiten, lösten wir 51 g davon in 300 ccm lauwarmem Eisessig und versetzten vorsichtig mit einer Mischung von 210 ccm Eisessig und 90 ccm Salpetersäure (D. 1.395). Unter starker Wärmeentwicklung trat eine lebhafte Reaktion ein, nach deren Ablauf wir noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmten. Dabei schied sich der größte Teil der Dinitroverbindung als gelbes Krystallpulver ab; es wurde nach dem Erkalten abgesaugt und zeigte, mit etwas Eisessig und dann mit Alkohol ausgewaschen, sogleich den richtigen Schmelzpunkt von 203—204°. Ausbeute etwa 70 g = 90 % der Theorie.

3.5-Dinitro-2-chlor-diphenyl, $C_{12}H_7O_4N_2Cl$ (VII).

26 g Dinitro-*o*-oxy-diphenyl wurden mit 28 g *p*-Toluolsulfochlorid und 25 g Dimethylanilin 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt; sie gaben dabei eine dünnflüssige, dunkelrote Schmelze, die beim Erkalten glasig amorph erstarrte. Beim Erwärmen mit 150 ccm verdünnter Salzsäure verwandelte sie sich in ein zähes Harz, das zweimal mit je 150 ccm Alkohol ausgekocht wurde. Es blieb ein gelblichweißes Krystallpulver zurück, ein Gemisch von wenig unverändertem Dinitro-*o*-oxydiphenyl und seinem *p*-Toluol-sulfonester (VI.). Ersteres wurde mit heißer, 1-prozentiger Natronlauge ausgezogen (es waren

¹⁾ Vermutlich infolge Sulfaminsäurebildung, wie sie z. B. Seyewetz und Bloch unter denselben Bedingungen bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen beobachtet haben (C. 1906, II, 37).

2.3 g); der Rückstand krystallisierte aus Aceton und Alkohol in zolllangen, derben, gelblichen Nadeln vom Schmp. 147—148° (13 g, etwa 30 % der Theorie).

0.1682 g Sbst.: 9.6 ccm N (16°, 739 mm). — 0.2214 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{19}H_{14}O_7N_2S$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.48, 6.85.

Der alkoholische Auszug des rohen Reaktionsproduktes war tief violett gefärbt. Auf ein Drittel seines Volumens eingengt, schied er beim Erkalten eine gelbe, durch violette Harztropfen verunreinigte Krystallmasse ab. Von letzteren wurde sie durch vorsichtiges Erwärmen mit wenig Alkohol befreit, das Ungelöste (19 g) $\frac{1}{4}$ Stunde mit 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade digeriert, in 800 ccm Wasser eingerührt und nach kurzem Stehen abgesaugt¹⁾. Dem Filtrückstand wurde durch warme 1-prozentige Natronlauge eine kleine Menge Dinitro-*o*-oxydiphenyl entzogen, dann wurde er durch fraktioniertes Auskochen mit 250 ccm Alkohol gelöst. Alle Fraktionen gaben beim Erkalten gelbe Blättchen von nahezu übereinstimmendem Schmelzpunkt; nach erneutem Umkrystallisieren verflüssigten sie sich bei 119° und erwiesen sich durch Zusammensetzung und Verhalten als das erwartete 3.5-Dinitro-2-chlor-diphenyl.

0.1916 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{12}H_7O_4N_2Cl$. Ber. N 10.08. Gef. N 10.40.

Die Ausbeute daran betrug nur ein Drittel der theoretisch möglichen, etwa 9 g.

2-Amino-3.5-dinitro-diphenyl, $C_6H_4(C_6H_3)^1(NH_2)^2(NO_2)_2^{3,5}$.

1 g der Chlorverbindung wurde im Bombenrohr mit 8 ccm alkoholischem Ammoniak 8 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte das Amin in goldgelben Blättern aus, die sich sehr schwer in Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig oder Chloroform lösten und nach einmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung des letzteren mit Alkohol bei 182° schmolzen.

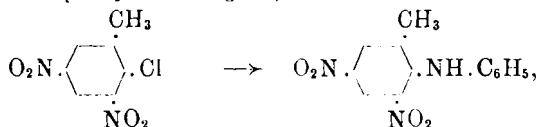
0.1470 g Sbst.: 21.8 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{12}H_9O_4N_3$. Ber. N 16.24. Gef. N 16.39.

¹⁾ Aus dem Filtrat schieden sich bei völligem Erkalten feine, gelbe Nadeln einer in reinem Wasser leicht löslichen Sulfosäure ab; durch Kochsalzzusatz ließen sich etwa 4 g davon in Form des ebenfalls in Nadeln krystallisierenden Na-Salzes ausfällen. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus, ebenso wie die einer nahe verwandten Verbindung, die wir beim Nitrieren von *o*-Phenyl-anisol in Schwefelsäure erhielten.

2-Anilino-3,5-dinitro-diphenyl, $C_6H_2(C_6H_5)^1(NH.C_6H_5)^2(NO_2)_2^{3.5}$.

Während 3,5-Dinitro-2-chlortoluol in alkoholischer Lösung mit Anilin und Natriumacetat ebenso glatt wie 2,4-Dinitro-chlorbenzol das entsprechende Diphenylamin ergibt ¹⁾:



läßt sich 3,5-Dinitro-2-chlordiphenyl unter denselben Bedingungen auch bei mehrtägigem Kochen nur sehr unvollkommen damit umsetzen ²⁾, jedenfalls infolge der Raumerfüllung der das Methyl ersetzenden Phenylgruppe. Vollständige Umsetzung erreicht man am einfachsten, indem man es 1—2 Stunden mit der zehnfachen Menge Anilin zum Sieden erhitzt. Trägt man die Schmelze nach dem Erkalten in überschüssige Salzsäure ein, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in dunkelbraunen Flocken ab. Sie lösen sich ziemlich reichlich in heißem Alkohol und werden daraus in leuchtend roten Nadeln vom Schmp. 130° zurückgewonnen.

0.1978 g Sbst.: 0.4684 g CO_2 , 0.0762 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 64.45, H 3.91.

Gef. » 64.58, » 4.31.

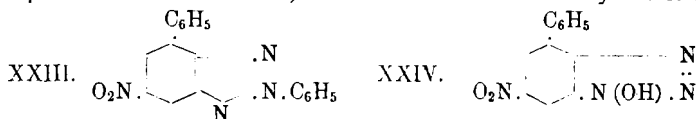
B. Abkömmlinge des *o,o'*-Dioxy-diphenyls.

Dichinon-3,3'-dioxim, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (VIII).

18.6 g *o,o'*-Dioxy-diphenyl werden in 300 ccm Eisessig gelöst, mit 150 ccm Wasser verdünnt, auf 0° abgekühlt und langsam mit 15 g

¹⁾ W. Borsche und Anna Fiedler, B. 45, 272 [1912].

²⁾ Ähnlich lieferte Phenylhydrazin so statt des erwarteten 2,4-Diphenyl-6-nitro-*ps*-azimidobenzols (XXIII.) fast ausschließlich nicht krystallisierende



»Ausweichprodukte«. Hydrazin(-hydrat) selbst dagegen reagierte normal unter Bildung von 4-Phenyl-6-nitro-benzazimidol (XXIV). Es fällt in gelben Blättchen aus, wenn man 1 g 3,5-Dinitro-2-chlor-diphenyl in 20 ccm Alkohol mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die klare, orangerote Lösung mit 80 ccm Wasser verdünnt und siedend heiß salpetersauer macht, löst sich leicht in warmem Alkohol und zersetzt sich nach dem Umkrystallisieren daraus lebhaft bei 229°.

0.1890 g Sbst.: 0.3718 g CO_2 , 0.0546 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 56.20, H 3.15.

Gef. » 56.33, » 3.40.

Natriumnitrit in 100 ccm Wasser vermischt. Nach einiger Zeit beginnt das Dioxim, sich als feines, dunkelgelbes Krystallpulver abzuscheiden. Es wird nach 4—5 Stunden abgesaugt, erst mit 50-prozentiger Essigsäure, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute daran beträgt etwa 11 g; es färbt sich beim Erhitzen oberhalb 200° allmählich dunkel und verpufft bei 227—228°.

0.205 g Sbst.: 0.4417 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1977 g Sbst.: 19.7 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1615 Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 749 mm).

C₁₂H₈O₄N₂. Ber. C 58.60, H 3.28, N 11.47.

Gef. » 58.50, » 3.23, » 11.30, 11.43.

Dichinon-dioxim wird von verdünnter Alkalilauge leicht mit brauner Farbe aufgenommen, ebenso bei anhaltendem Kochen von der 50-fachen Menge Alkohol. Von letzterem wird es aber anscheinend verändert, denn aus der Lösung kommt beim Erkalten nichts und nach dem Einengen nur dunkelbraune, stark verharzte Substanz heraus. Es löst sich ferner, wenn auch nur sehr wenig, in heißem Wasser, Eisessig und Aceton, dagegen nicht in Äther, Benzol oder Chloroform.

Die Reduktion des Dichinon-dioxims zu dem schon von Diels und Bibergeil¹⁾ aus 5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl gewonnenen 5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-diphenyl (IX.) vollzieht sich unter starker freiwilliger Erwärmung, wenn man z. B. 12 g davon mit der doppelten Menge granulierten Zinns zusammenbringt und 75 ccm rauchende Salzsäure hinzufügt. Es entsteht eine klare, farblose Lösung, die heiß von unverbrauchtem Zinn abgegossen wird. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat des Aminophenols in Form einer zinnhaltigen Doppelverbindung aus, die man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat von Schwefelzinn fällt Natriumacetatlösung die Base selbst mit allen früher angegebenen Eigenschaften.

Noch bequemer gelangt man zu ihr ausgehend vom 5.5'-Dibenzolazo-2.2'-dioxy-diphenyl (XI.)²⁾. Löst man es in einem Überschuß heißer, verdünnter Natronlauge und entfärbt mit konzentrierter Natriumhydrosulfit-Lösung, so fällt alsbald reines Diamino-dioxy-diphenyl aus.

Schon Hale und Robertson³⁾ haben 5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-diphenyl in schwefelsaurer Lösung durch Chromsäure zu Dichinon, C₁₂H₆O₄(X.), oxydiert. Wir haben den Versuch mit gutem Erfolg wiederholt, den Schmelzpunkt des gereinigten Präparates (aus Eisessig

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Robertson und Brady, C. 1913, II, 1563.

³⁾ C. 1908, II, 393.

lebhaft glänzende, gelbe Blätter, aus Benzol derbe, rotbraune Nadeln) aber etwas höher als unser Vorgänger, bei 196°, beobachtet.

0.1694 g Subst.: 0.4179 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₁₂H₆O₄. Ber. C 67.28, H 2.83.

Gef. » 67.28, » 2.96.

1.3.6.8-Tetranitro-diphenylenoxyd, C₁₂H₄O₉N₄ (XIII.).

7.3 g 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl¹⁾ wurden mit 8 g *p*-Toluolsulfochlorid und 10 g Dimethylanilin 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Sie gaben eine dünnflüssige, dunkelrote Schmelze, die beim Erkalten zu einem zähen Harz erstarrte, sich aber beim Digestieren mit verdünnter Salzsäure schnell in ein graues, vollkommen gleichmäßiges Krystallpulver verwandelte; Tetranitro-diphenol war darin weder mit der Lupe zu erkennen, noch durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge nachzuweisen. Es löste sich auch in der Wärme kaum in Alkohol, dagegen ziemlich reichlich in Eisessig und Aceton. Die Gesamtmenge konnte mit 200 ccm von letzterem in Lösung gebracht werden und krystallisierte daraus nach Zugabe von 120 ccm Alkohol in lebhaft glänzenden, derben Nadeln von schwach bräunlicher Farbe und dem Schmp. 252.5°; Ausbeute 5.6 g.

0.2616 g Subst.: 0.4000 g CO₂, 0.0320 g H₂O. — 0.2540 g Subst.: 37.4 ccm N (24°, 747 mm).

C₁₂H₄O₉N₄. Ber. C 41.36, H 1.15, N 16.13.

Gef. » 41.70, » 1.37, » 16.28.

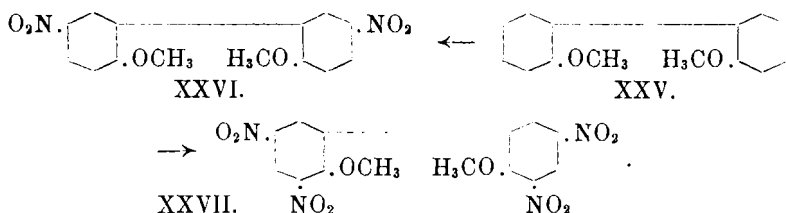
Ein Isomeres unseres Tetranitro-diphenylenoxyds vom Schmp. 172° will Mailhe durch energisches Nitrieren von Diphenylenoxyd erhalten haben²⁾.

1.3.6.8-Tetranitro-carbazol, C₁₂H₅O₈N₅ (XV.).

Während 2.2'-Dioxy-diphenyl selbst, wenn man es, in Eisessig gelöst, mit Salpetersäure (D. 1.39) erwärmt, unter lebhafter Reaktion sogleich in die 3.5.3'.5'-Tetranitroverbindung übergeht, nimmt sein Dimethyläther (XXV.) unter denselben Bedingungen, wie es scheint, nicht mehr als 2 Nitrogruppen auf. Die Substanz, die so entsteht, wird von alkoholischem Ammoniak auch bei 6-stündigem Erhitzen auf 190–200° nicht merklich angegriffen. Sie dürfte demnach die Nitrogruppen auf beide Kerne verteilt enthalten und, da *o*-Phenyl-anisol unter denselben Bedingungen nitriert, fast ausschließlich 5-Nitro-2-methoxy-diphenyl liefert (s. oben), als 5.5'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl (XXVI.) zu betrachten sein:

¹⁾ Diels und Bibergeil, a. a. O.

²⁾ C. 1913, I, 414.



Erhitzt man dagegen 2,2'-Dimethoxy-diphenyl nach vorherigem Sulfurieren mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure (D. 1.52), so resultiert ein einheitliches Tetranitro-Derivat, das sich mit alkoholischem Ammoniak schon bei 140—150° zu 1,3,6,8-Tetranitro-carbazol (XV.) umsetzt, und sich dadurch als 3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl (XXVII.) zu erkennen gibt.

2,2'-Dimethoxy-diphenyl wird bequemer als nach dem Verfahren von Diels und Bibergeil, aber mit allen von ibnen angegebenen Eigenschaften erhalten, indem man 17.6 g Diphenol in 100 ccm 10-prozentiger Natronlauge löst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 28 g Dimethylsulfat durchschüttelt. Die Methylierung vollzieht sich unter starker Selbsterwärmung, der bald eine reichliche Ausscheidung weißer Krystallflocken folgt; Ausbeute daran nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser und Alkohol etwa 17 g.

5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl: 10.2 g Dimethoxy-diphenyl wurden in 120 ccm Eisessig gelöst und mit 30 ccm Salpetersäure (D. 1.39) auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei erstarrte das Gemisch nach wenigen Minuten unter lebhaftem Aufkochen und reichlicher Stickoxyd-Entwicklung zu einem Brei feiner, gelblicher Nadeln. Die Ausbeute daran betrug 6.3 g. Sie lösten sich nur schwer in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig oder Chloroform, schmolzen nach dem Umkrystallisieren daraus bei 263° und erwiesen sich bei der Analyse als Dinitroverbindung.

0.1750 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.76.

3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl: Wir erwärmten 10.2 g *o,o'*-Dimethoxy-diphenyl mit 20 ccm Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis eine Probe davon sich beim Verdünnen mit viel Wasser nicht mehr trübte. Dann ließen wir erkalten, versetzten mit weiteren 40 ccm Schwefelsäure und darauf tropfenweise unter kräftigem Schütteln mit einer Mischung von 15 ccm Salpetersäure (D. 1.52) und 20 ccm Schwefelsäure. Schließlich erwärmten wir, nachdem das Ganze etwa eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur gestanden hatte, noch eine Stunde auf 100°. Dabei schied sich bereits ein Teil der Tetranitro-Verbindung aus. Wir fällten sie vollständig durch Eintragen in

1000 ccm Wasser und krystallisierten das Rohprodukt, da es sich in Alkohol äußerst wenig löslich erwies, aus 150 ccm siedender Essigsäure um, aus der es sich in breiten, gelblichen Nadeln vom Schmp. 177—178° absetzte.

0.2049 g Sbst.: 26.4 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{14}H_{10}O_{10}N_4$. Ber. N 14.22. Gef. N 14.60.

1.3.6.8-Tetranitro-carbazol: 1 g Tetranitro-dimethoxy-diphenyl wurde mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak 5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Das Ausgangsmaterial hatte sich danach in eine braune Krystallmasse verwandelt. Aus viel siedendem Eisessig erhielten wir sie in rotbraunen dünnen Prismen mit lebhaft glänzenden Flächen, die sich nach vorherigem Sintern bei 285° verflüssigten und sich in alkoholischer Alkalilauge bei gelindem Erwärmen mit lebhaft gelber Farbe lösten.

0.1540 g Sbst.: 27.9 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{12}H_5O_8N_5$. Ber. N 20.22. Gef. N 20.46.

Die Verbindung ist zwar schon wiederholt aus Carbazol durch energisches Nitrieren unter verschiedenen Bedingungen gewonnen worden¹⁾, die Verteilung der Nitrogruppen in ihrem Molekül wird aber erst durch vorstehende Synthese erschlossen und festgelegt.

C. Abkömmlinge des *p,p'*-Dioxy-diphenyls.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl und *p*-Toluol-sulfochlorid.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl (XVI.): 18.4 g Benzin wurden in 200 ccm Eisessig gelöst, mit 50 ccm Salpetersäure (D. 1.39) versetzt und mit 14 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser diazotiert. Zu der klaren, dunkelbraunen Lösung der Tetrazoverbindung fügten wir noch 30 ccm Salpetersäure (D. 1.48) und erwärmten dann eine Stunde auf dem Wasserbade. Binnen kurzem trat unter stromweiser Entwicklung von N_2 und Stickoxyden eine lebhaft Reaktion ein, bald nachher begann sich Tetranitro-dioxy-diphenyl als gelbes Krystallpulver auszuschcheiden. Ausbeute daran nach dem Absaugen und Auswaschen etwa 25 g, Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus der achtfachen Menge Eisessig 222°, übereinstimmend mit den Angaben der Literatur.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenyl-di-*p*-toluol-sulfon-ester (XVII.): Um Tetranitro-*p,p'*-diphenol nach dem Ullmannschen Verfahren in das entsprechende Tetranitro-dichlor-diphenyl zu ver-

¹⁾ Zuletzt von Ziersch, B. 42, 3800 [1909].

wandeln, ließen wir 9.1 g davon, 10 g *p*-Toluolsulfochlorid und 10 g Dimethylanilin vier Stunden bei Wasserbad-Temperatur auf einander einwirken. Es entstand eine halb feste, dunkelrote Schmelze, die beim Verrühren mit verdünnter Salzsäure schnell in ein bräunliches, von helleren Teilchen durchsetztes Krystallpulver überging. Letztere waren nichts anderes als unverändertes Ausgangsmaterial und konnten durch wiederholtes Ausziehen mit warmer, verdünnter Natronlauge leicht entfernt werden. Der darin unlösliche Rückstand wog nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Alkohol etwa 9 g. Er löste sich nicht in Alkohol, kaum in Aceton oder Eisessig, dagegen reichlich in warmem Nitrobenzol, aus dem er in gelben Blättchen (Schmp. 267° unter Dunkelfärbung und Zersetzung) krystallisierte, und erwies sich bei der Analyse als fast reiner Tetranitro-diphenol-ditoluol-sulfonester:

0.1904 g Subst.: 0.0038 g AgCl.

$C_{17}H_4O_8N_4Cl_2$. Ber. Cl 17.59. Gef. Cl 0.49.

Wir haben ihn nicht weiter untersucht, sondern uns damit begnügt, einen Teil davon durch halbstündiges Kochen mit der achtfachen Menge Anilin in

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dianilino-diphenyl,

$C_6H_5.NH.C_6H_2(NO_2)_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_6H_5$,

überzuführen. Wenn man das dunkelrote Reaktionsgemisch mit dem doppelten Volumen Alkohol zum Sieden bringt und heiß absaugt, bleibt die neue Verbindung in einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie als rotes Krystallpulver auf dem Filter zurück. Nach dem Umkrystallisieren aus der 600-fachen Menge Eisessig bildet sie feurig rote, flache Nadelchen vom Schmp. 271°.

0.1600 g Subst.: 0.3265 g CO_2 , 0.0482 g H_2O .

$C_{24}H_{16}O_8N_6$. Ber. C 55.77, H 3.12.

Gef. » 55.66, » 3.37.

Nitrierung von 4.4'-Dichlor-diphenyl: 2.2'-Dinitro-4.4'-dichlor-diphenyl, $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$ (XX).

Wie wir schon vorhin erwähnten, erhielten wir beim Nitrieren von *p,p'*-Dichlor-diphenyl¹⁾ unter den verschiedensten Bedingungen, auch mit einem Gemisch von reiner Salpeter- und rauchender Schwefelsäure, immer nur ein Dinitro-dichlor-diphenyl vom Schmp. 140°, das auf demselben Wege schon von H. Schmidt und G. Schultz²⁾ gewonnen worden ist:

¹⁾ Aus Benzidin nach Sandmeyer dargestellt und durch Destillation unter vermindertem Druck mit nachfolgender Krystallisation aus Alkohol gereinigt; weiße Blättchen vom Schmp. 148°.

²⁾ A. 207, 340 [1881].

0.1943 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 733 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.95.

Es kam aus heißem Benzol in schönen gelblichen Nadeln heraus und stimmte in allen seinen Eigenschaften vollkommen mit einem Vergleichspräparat von 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyl überein, das wir uns nach den Angaben von Ullmann und Bielecki¹⁾ aus Nitro-*p*-dichlorbenzol bereitet hatten.

D. Versuche mit 2.4.2'.4'-Tetranitro-5.5'-dichlor-diphenyl,

$$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2 \text{ (XXII.)}$$

Nitrierung des *m,m'*-Dichlor-diphenyls.

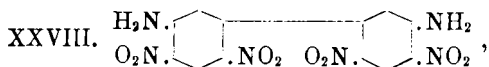
2 g *m,m'*-Dichlor-diphenyl²⁾ wurden langsam zu 5 ccm eiskühelter Salpetersäure (D. 1.52) getropft, zwei Stunden damit auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Eiswasser ausgefällt. Der Niederschlag schied sich aus heißem Alkohol oder Eisessig in bräunlich-gelben Nadeln vom Schmp. 170° ab. Er enthielt nur zwei Nitrogruppen und erwies sich als das 2,2'-Dinitro-5,5'-dichlor-diphenyl von Ullmann und Russel Forgan³⁾.

Als wir aber 5 g Dichlor-diphenyl in 100 ccm Schwefelsäure gelöst mit 25 ccm Salpetersäure (D. 1.52) in derselben Weise behandelten, erhielten wir das gesuchte Tetranitro-Derivat, das aus Eisessig in gelblichen Blättchen vom Schmp. 189° krystallisiert.

0.1698 g Sbst.: 20.8 ccm N (22°, 755 mm).

$$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2. \quad \text{Ber. N } 13.78. \quad \text{Gef. O } 13.86.$$

5,5'-Diamino-2,4,2',4'-tetranitro-diphenyl, $C_{12}H_8O_8N_6$ (XXVIII.)



setzt sich in schönen, rotbraunen Krystallen ab, wenn man 1 g Tetra-nitro-dichlorverbindung mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak drei Stunden auf 110° erhitzt. Es wurde durch Auskochen mit Eisessig von etwa noch vorhandenen Resten des Ausgangsmaterials befreit und schmolz danach bei 297°.

0.1965 g Subst.: 40.0 ecm N (20°, 752 min).

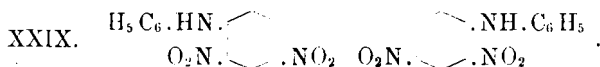
$$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_6. \quad \text{Ber. N } 23.08. \quad \text{Gef. N } 23.09.$$

¹⁾ B. 34, 2151 [1901].

²⁾ Ullmann, A. 332, 54 [1904].

³) B. 34, 3804 [1901].

Anilin-Verbindung des 5.5'-Dianilino-2.4.2'.4'-tetranitro-diphenyls, $C_{24}H_{16}O_8N_6$ (XXIX.),



Eine Lösung von Tetranitro-*m,m'*-dichlor-diphenyl in der achtfachen Menge Anilin färbt sich auf dem siedenden Wasserbade schnell dunkelrot und scheidet nach einiger Zeit ebenso gefärbte, derbe Krystallnadeln ab. Sie schmelzen nach gründlichem Auswaschen mit heißem Alkohol bei 215° und sind ihrer Zusammensetzung nach eine Verbindung des erwarteten Dianilino-tetranitro-diphenyls mit einem Molekül Anilin:

0.1926 g Subst.: 0.4178 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1703 g Subst.: 24.6 ccm N (20° , 752 mm).

$C_{30}H_{23}O_8N_7$. Ber. C 59.11, H 3.60, N 16.10.

Gef. » 59.16, » 3.59, » 16.38.

90. Emil Fischer und Osman Nouri: Synthese des Phloretins und Darstellung der Nitrile von Phenol-carbonsäuren¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. März 1917.)

Das bei den Physiologen wegen seiner Diabetes erzeugenden Wirkung berühmte Phloridzin läßt sich in zweierlei Richtungen spalten. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert es Traubenzucker und Phloretin, das weiterhin durch Alkalien in Phloretinsäure und Phloroglucin zerlegt wird. Wird dagegen das Phloridzin von vornherein der alkalischen Hydrolyse unterworfen, so entsteht nach Cremer und Seuffert²⁾ neben Phloretinsäure das Glucosid des Phloroglucins, das sogenannte Phlorin. Letzteres wurde auch synthetisch aus Phloroglucin und Aceto-bromglucose dargestellt³⁾. Der eine von uns hat sich wiederholt bemüht, von hier aus die Synthese fortzusetzen bis zum Phloridzin. Aber die Versuche sind bisher an der Schwierigkeit gescheitert, die Phloretinsäure in den Phloroglucinrest des Glucosids

¹⁾ Der erste Teil der Untersuchung wurde der Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 27. Juli 1916 vorgelegt. Siehe Sitzungsberichte 1916, S. 982. Vergl. auch C. 1916, II, 1025.

²⁾ B. 45, 2565 [1912].

³⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2467 [1912].