

sierenden Reaktionsgemisch 10 ccm entnommen, wobei die von Knudsen¹⁾ beschriebene, mit Wasserstoff gefüllte Pipette zur Anwendung kam. Das Aufsaugen fand durch die Wasserstrahl-Pumpe statt, beim Ablassen strömte Wasserstoff nach, so daß die Flüssigkeit nicht mit Luft in Berührung kam. Zum Eingeben der abpipettierten Menge in den Destillierkolben wurde der Scheidetrichter abgenommen. Nach rasch erfolgtem Verschuß wurde nochmals kurze Zeit Kohlendioxyd hindurchgeleitet, und jetzt erfolgte das Austreiben des Schwefelwasserstoffes durch 10 g Magnesiumchlorid, das in 44 ccm ausgekochtem Wasser gelöst und durch den Scheidetrichter eingeführt wurde. Es macht dies das Wesen des Feldschen Verfahrens aus, indem ein leicht zerfallendes Magnesiumsulfhydrat entsteht, ohne daß die Reaktion durch die andern anwesenden Schwefelverbindungen gestört wird. Es wurde jetzt unter Kochen $\frac{1}{4}$ Stde. Kohlendioxyd hindurchgeleitet und dann weitere 15 Min. im Kohlendioxyd-Strom abgekühlt. In der ersten Vorlage sammelt sich etwas überdestilliertes Wasser an, das klar bleiben muß und nicht etwa durch Schwefel getrübt sein darf. In dem ersten Lungeschen Kugelrohr erwiesen sich 24 ccm der Jodlösung verbraucht, desgleichen in dem zweiten Kugelrohr 3,3 ccm der Thiosulfat-Lösung. Letzteres rührt daher, daß ein Teil des Jods vom Kohlendioxyd mitgerissen wird. Bei der Berechnung des Ergebnisses muß man diese Jodmenge von den vorgelegten 50 ccm abziehen. Es waren also im ganzen 20,7 ccm der Jodlösung durch Schwefelwasserstoff verbraucht worden. Daraus folgt:

Na_2S . Ber. 0.2213 g. Gef. 0.2224 g.

Der gefundene Wert stimmt fast vollkommen mit dem berechneten überein, woraus die Richtigkeit der für die Reaktion gegebenen Gleichung V folgt.

239. Richard Meyer, Wilhelm Meyer und Kurt Taeger: Versuche zur Synthese eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

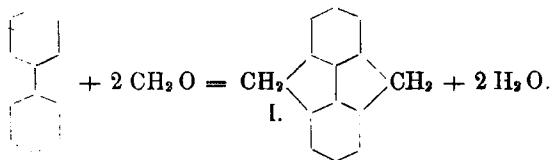
(Eingegangen am 20. September 1920.)

Vor einiger Zeit wurde über Versuche berichtet, welche angestellt waren, um zur Synthese eines Kohlenwasserstoffs der Formel I zu gelangen²⁾. Sie wurden inzwischen fortgesetzt, haben aber noch nicht zu dem gesteckten Ziele geführt. Dagegen wurden wieder einige Beobachtungen gemacht, über welche wir nachstehend berichten möchten.

Zunächst versuchten wir eine Kondensation von Biphenyl mit Formaldehyd im Sinne der Gleichung:

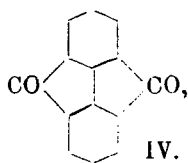
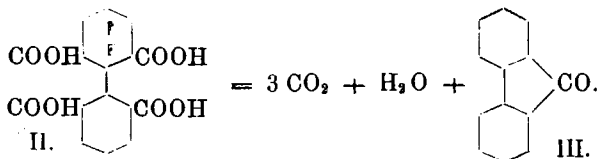
¹⁾ Ch. Z. 1897, 637.

²⁾ R. Meyer und H. Wesche, B. 50, 442, 452 [1917].



Aber obwohl wir Formaldehyd bzw. Methylal im Überschuß anwandten, erhielten wir nur das schon vor langer Zeit von J. Weiler¹⁾ in Baeyers Laboratorium dargestellte Di-biphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Wir kamen nun auf unseren früheren Plan zurück, die Synthese mittels der 2.6.2'.6'-Biphenyl-tetracarbonsäure (II.) zu versuchen, stellten diese aber nach dem Verfahren von Fritz Mayer²⁾ dar, welches vom *vic.* 1.3.2-*m*-Xylidin, $(\text{CH}_3)_2^{1,3}\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^2$, aus über die Amino- und Jod-isophthalsäure führt. Bei der trocknen Destillation wurde aber aus der Tetracarbonsäure, an Stelle des erhofften Diketons IV., nur Fluorenon (III.) erhalten:



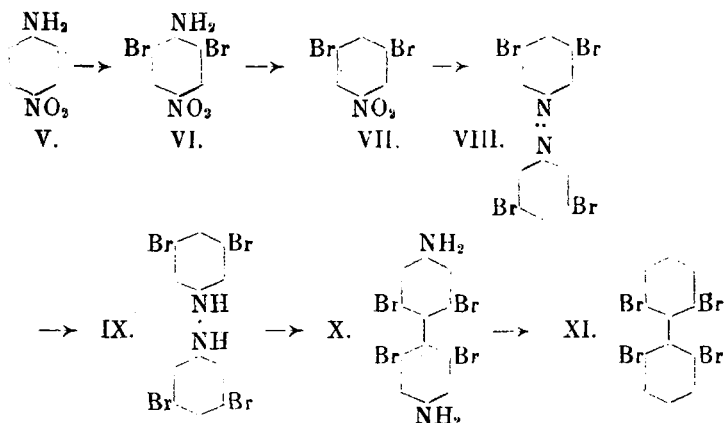
Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° wurde die Tetracarbonsäure nicht verändert.

Weiter versuchten wir eine Synthese des noch unbekannten 2.6.2'.6'-Tetrabrom-biphenyls (XI.), welches durch Einwirkung von Methylbromid und Natrium oder von Dinatrium-Malonsäureester womöglich den gesuchten Kohlenwasserstoff bzw. dessen Tetracarbonsäureester liefern sollte. Den zur Darstellung des 2.6.2'.6'-Tetrabrom-biphenyls einzuschlagenden Weg zeigt das Formelbild auf S. 2036.

Die Durchführung dieser Reaktionsfolge gelang bis zur Hydrazo-Verbindung IX. recht befriedigend, dagegen machte die Umlagerung zum 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin (X.) beträchtliche Schwierigkeiten. Wider Erwarten erwies sich der Hydrazokörper gegen Säuren auffallend beständig; offenbar bewirkt die Beschwerung der Molekel mit 4 Bromatomen den ungewöhnlichen Widerstand gegen die Umlagerung. Diese gelang schließlich durch Erwärmen mit einer mäßig konzentrierten Schwefelsäure, aber nur mit sehr bescheidener Aus-

¹⁾ B. 7, 1188 [1874]. ²⁾ B. 44, 2298 [1911].

beute. Dabei wurde neben dem Benzidinkörper in kleiner Menge eine isomere, gleichfalls zweisäurige Base erhalten, welche wohl zweifellos als Tetrabrom-diphenylin (vergl. S. 2048) aufzufassen ist.



Ein mit beiden Basen isomeres 3.5.3'.5'-Tetrabrom-benzidin ist von Claus und Risler¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Benzidin in stark saurer Lösung dargestellt und dann von Mills²⁾ und Schlenk³⁾ näher untersucht worden. Es ist bedeutend schwächer basisch als die 2.6.2'.6'-Verbindung, ja Claus und Risler sprachen ihm alle basischen Eigenschaften ab, was Schlenk dahin berichtigte, daß es sich nur verdünnten Säuren gegenüber nicht basisch verhält. Die isomere 2.6.2'.6'-Base löst sich dagegen heiß in verdünnten Säuren, scheidet sich aber beim Erkalten teilweise im freien Zustande aus. Durch Wasser werden die Chlorhydrate beider Benzidinbasen vollkommen hydrolysiert. Die schwächere Basizität des 3.5.3'.5'-Tetrabrom-benzidins von Claus und Risler ist offenbar durch die *ortho*-Stellung der Bromatome zu den Aminogruppen verursacht.

Mills fand ferner, daß das 3.5.3'.5'-Tetrabrom-benzidin mit bemerkenswerter Leichtigkeit ein Tetraacetylderivat liefert und zog daraus den Schluß, daß die Wasserstoffatome der Aminogruppe um so leichter durch Acetyl ersetzt werden, je weniger basisch das Amin ist⁴⁾. Das stärker basische 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin konnten wir dagegen auch durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid nur in ein Diacetat überführen. Das abweichende Ver-

¹⁾ B. 14, 86 [1881]. ²⁾ Soc. 65, 55 [1894]. ³⁾ A. 363, 332 [1908].

⁴⁾ Die leichte Bildung eines Tetraacetates stellte Schlenk außer an dem Tetrabrom-benzidin von Claus und Risler auch am Tetrachlor-benzidin und Tetrabrom-*m*-tolidin fest.

halten der isomeren Basen bei der Acetylierung stimmt mit früheren Erfahrungen von Ulfers und Janson¹⁾, sowie von Sudborough²⁾ überein, welche auch von K. Fries³⁾ bestätigt wurden. Doch erwies es sich als gleichgültig, ob die Substituenten positiven oder negativen Charakter besitzen. Während der Eintritt von zwei Säureresten in die Aminogruppe beim Anilin und seinen *para*- und *meta*-Derivaten nur sehr schwierig erfolgt, geht er rasch und glatt vonstatten, wenn eins oder besser beide zum Stickstoff *ortho*-ständige Wasserstoffatome substituiert sind. Fries fand beim 1.3.4-Xylidin, seinem 5-Monobrom- und 5.6-Dibromderivat wie auch beim Mesidin diese Regel durchaus bestätigt. — Der Eintritt des zweiten Säurerestes in die Aminogruppe dieser Verbindungen beruht also nicht auf deren geringerer Basizität, sondern es ist eine Reaktionsbegünstigung durch *ortho*-Substitution⁴⁾.

Auch die Entaminierung des 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidins ging schwer vonstatten und veranlaßte viele erfolglose Versuche, bei denen mehrmals ein roter, stickstoffhaltiger Körper entstand. Schließlich kam man zum Ziel durch Diazotieren in konz. Salzsäure und Eingießen in einen großen Überschuß siedenden Alkohols. Aber selbst hierbei war die Ausbeute an Tetrabrom-biphenyl infolge der Bildung des roten Körpers und harziger Nebenprodukte sehr gering: aus 49 g Benzidinbase wurden nur 5 g Tetrabrom-biphenyl erhalten.

Wegen dieses wenig befriedigenden Ergebnisses versuchten wir noch auf einem andern Wege zum Tetrabrom-biphenyl zu gelangen, nämlich durch Bromieren der 4.4'-Biphenyl-dicarbonsäure und Abspalten der Carboxylgruppen. Die Biphenyl-dicarbonsäure wurde hergestellt durch Oxydation von 4.4'-Bitolyl, welches nach der vorzüglichen Methode von F. Ullmann⁵⁾ durch Einwirkung von Kupferpulver auf *p*-Jod-toluol gewonnen worden war. Aber die energische Bromierung der Säure führte zu einem amorphen Produkt, aus dem sich kein einheitlicher Körper isolieren ließ. — Das neu dargestellte 2.6.2'.6'-Tetrabrom-biphenyl ist isomer mit dem 3.5.3'.5'-Tetrabrom-biphenyl⁶⁾.

Die Versuche, das 2.6.2'.6'-Tetrabrom-biphenyl mit Methylenbromid und Natrium oder mit Dinatrium-Malonester umzusetzen, fielen durchweg negativ aus: trotz vielfach abgeänderter Bedingungen wurde stets die unveränderte Bromverbindung zurückge-

¹⁾ B. 27, 93 [1894]. ²⁾ P. Ch. S. 17, 45 [1901]. ³⁾ A. 346, 153 [1906].

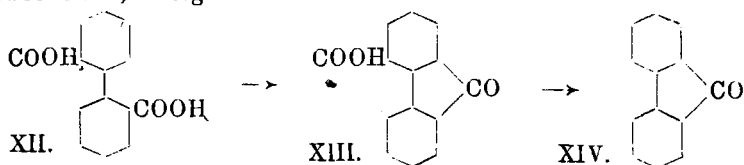
⁴⁾ V. Meyer und F. Baum, B. 28, 3212 [1895]; V. Meyer und G. Pavia, B. 29, 2564 [1896].

⁵⁾ A. 332, 44 [1904].

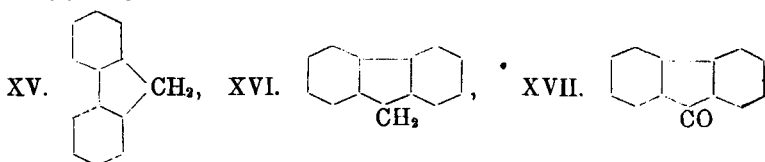
⁶⁾ Mills, Soc. 65, 56 [1894]; P. Jacobson, A. 367, 347 [1894].

wonnen; nur in einem Falle, bei Anwendung von Äther als Lösungsmittel, erhielten wir neben dem Ausgangsmaterial eine kleine Menge Biphenyl. Auch durch Einwirkung von Kupferpulver auf eine Mischung von Tetrabrom-biphenyl und Methylenbromid wurde keine Umsetzung erzielt. — Es soll noch versucht werden, die entsprechende Jodverbindung darzustellen in der Erwartung, daß Jod im Biphenylkern weniger fest gebunden ist als Brom und daher die Jodverbindung sich reaktionsfähiger erweisen wird.

Der Umstand, daß 2.6.2'.6'-Biphenyl-tetracarbonsäure beim Erhitzen nur Fluorenon und nicht das erwartete Diketon liefert, erinnert an das Verhalten der Diphensäure, welche durch Wasserabspaltung in Fluorenon-carbonsäure¹⁾ und dann weiter in Fluorenon²⁾ übergeht:

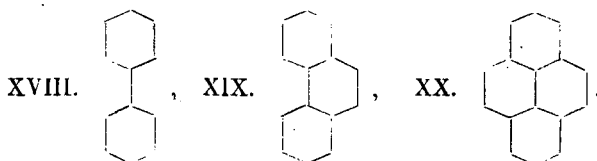


Also auch in diesem Falle erfolgt die Bildung des Fünfringes nur auf der einen Seite. Sollten hier vielleicht sterische Hinderungen vorliegen und die beiden Formeln XV. und XVI. des Fluorens, die man bisher wohl als gleichbedeutend ansieht, es in stereochemischer Hinsicht doch nicht sein?



Dann dürfte man dem Fluoren wohl nur noch die Formel XVI. erteilen und dementsprechend dem Fluorenon die Formel XVII.

Wenn das Biphenyl (XVIII.) durch Anlagerung einer Gruppe $\text{CH}:\text{CH}$ zu Phenanthren (XIX.) wird, so herrschen in den drei Sechsringen die Winkel des regulären Sechsecks, und es kann sich daher leicht ein vierter Benzolring anlagern, wie es bei dem Pyren (XX.) in der Tat der Fall ist:



¹⁾ Graebe und Aubin, A. 247, 275 [1888].

²⁾ Fittig und Gebhard, A. 193, 154 [1878].

Nimmt man aber an, daß beim Fluoren in dem dem Biphenyl angegliederten Fünfring die Kohlenstoffatome sich in den Ecken eines regulären Fünfecks befinden, so würde an der Seite des Fünfringes der Winkel zwischen der Biphenylbindung und den benachbarten Kohlenstoffbindungen der beiden Benzolringe 108° betragen, also 12° weniger als der Sechseckwinkel 120° ; auf der andern Seite aber würde er um ebensoviel größer werden, also $120 + 12 = 132^\circ$. Infolgedessen müßten sich die Benzolkerne entsprechend gegeneinander neigen, wie es die obige Formel XVI. des Fluorens in übertriebener Weise erkennen läßt.

Experimentelles.

Biphenyl und Formaldehyd.

15.4 g Biphenyl ($\frac{1}{10}$ Mol.), gelöst in 300 g Eisessig, wurden mit 30 g Methylal (ca. $\frac{4}{10}$ Mol.) versetzt und 150 g konz. Schwefelsäure dazugegeben. Die anfangs rötliche Färbung geht nach einiger Zeit in violett über, es scheidet sich eine weiße, amorphe Masse ab, die im Verlaufe von 24 Stdn. beträchtlich zunimmt. Darauf wurden innerhalb eines Tages allmählich noch 1000 g konz. Schwefelsäure zugesetzt, über Nacht stehen gelassen, und die jetzt grünliche Flüssigkeit in viel Wasser gegossen. Der grauweiße Niederschlag wurde abgesaugt, mehrmals mit Wasser aufgeschlämmt, zuletzt scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Krystallisationsversuche ergaben nur amorphe Massen; durch Vakuum-Destillation bei 50 mm Druck wurden erst etwa 3 g unverändertes Biphenyl zurückerhalten, worauf das Thermometer rasch über 300° stieg und zwischen 330 — 360° etwa 8 g einer gelblichweißen, wachsartig erstarrenden Masse übergingen. Diese krystallisierte nun aus Alkohol in kleinen flimmernden Blättchen vom konstanten Schmp. 159° des Di-biphenyl-methans, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

0.1033 g Sbst.: 0.3543 g CO_2 , 0.0606 g H_2O .

$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. „ 93.54, „ 6.52.

Wie schon Weiler beobachtete, gibt Di-biphenyl-methan mit rauchender Schwefelsäure eine grüne bis blaugrüne Färbung. Wir fanden, daß der Kohlenwasserstoff sich in konz. Schwefelsäure bei längerem Stehen mit Rosafarbe löst, welche durch Erwärmen in ein sattes Carminrot übergeht. Zusatz einiger Körnchen Natriumnitrit zu der hellroten Lösung in Schwefelsäure erzeugt nach einiger Zeit ein tiefes Violett. Da uns solche Farbenreaktionen bei Kohlenwasserstoffen sonst nicht bekannt waren, so dachten wir zuerst an eine Beimengung und haben den Körper deshalb einer systematischen fraktionierten Krystallisation unterworfen. Da aber nach sechsfacher Frak-

tionierung die Farbenreaktionen, wie der Schmelzpunkt völlig unverändert blieben, so müssen erstere wohl dem Kohlenwasserstoff selbst zugeschrieben werden.

2.6.2'.6'-Biphenyl-tetracarbonsäure (II).

Zur Darstellung des erforderlichen 1.2.3-*m*-Xylidins, $(\text{CH}_3)_2^{1,*}$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, diente uns ein technisches »*o*-Xylidin«, das uns von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und der Firma Kalle & Co. A.-G. freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Es ist das ein Produkt, das aus dem Roh-Xylidin nach Abtrennen des 1.3.4-*m*-Xylidins und des 1.4.5-*p*-Xylidins gewonnen war. Dieses technische »*o*-Xylidin« wurde nach M. Busch¹⁾ mit 15-proz. Schwefelsäure behandelt, wobei die noch vorhandenen Isomeren sich als schwerlösliche Sulfate abschieden. Sie wurden durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, diese eingedampft und mit Natronlauge versetzt. Das sich abscheidende Öl nahm man mit Äther auf, trocknete mit Chlorcalcium und verdunstete den Äther. Das zurückbleibende *vic*-1.3.2-*m*-Xylidin wurde nach Busch über die Formylverbindung gereinigt. Zu diesem Zwecke wurde es eine halbe Stunde mit 50-proz. Ameisensäure gekocht und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingedunstet. Nach einigem Stehen schied sich das Formyl-*vic*-*m*-xylidin aus und war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein. Farblose, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 164—165°. Die Verseifung der Formylverbindung, die Busch durch alkoholisches Kali bewirkte, gelingt nach einer Mitteilung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. noch besser durch Kochen mit Salzsäure. Wir führten sie durch kurzes Kochen mit 15 proz. Salzsäure herbei. Die Base wurde durch Natron abgeschieden, in Äther aufgenommen und der Äther verdunstet. So wurden 100 g reines *vic*-*m*-Xylidin dargestellt.

Zur Darstellung der 2.6.2'.6'-Biphenyl-tetracarbonsäure nach Fritz Mayer²⁾ ist Folgendes zu bemerken: Eine klare Lösung der 2-Diazo-isophthalsäure wurde nicht erhalten, auch nicht bei sehr langsamem Zutropfen der Nitritlösung. — Der 2-Jod-isophthalsäure-ester wurde durch »Naturkupfer« zu dem Methylester der Biphenyl-tetracarbonsäure kondensiert, dieser 'verseift und in mehrmaligen Operationen je 1 g der Säure mit gebranntem Kalk in einer kurzen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt. Unter Aufschäumen des Röhreninhaltes sublimierte ein gelber Körper in die Kugelvorgabe. Er war in Alkohol leicht, in wäßrigem Alkohol schwerer löslich und krystallisierte daraus in gelben, bei 84—85°

¹⁾ B. 32, 1008 [1899].

²⁾ B. 44, 2298 [1911].

schmelzenden Nadeln. Dies ist der Schmelzpunkt des Fluorenon's (III.). Daß wirklich dieser Körper vorlag, bewies seine Überführung in das Phenylhydrazon, das aus Alkohol in glänzenden, bei 150—151° schmelzenden Prismen anschoß.

Es wurde dann noch 1 g Biphenyl-tetracarbonsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr je 3 Stdn. auf 150, 180 und 200° erhitzt, ohne daß eine Veränderung eintrat: Die Säure wurde unverändert zurückgewonnen.

2.6-Dibrom-*p*-nitranilin (VI.).

Diesen Körper bereiteten wir zuerst nach W. Körner¹⁾ durch Einleiten eines mit Bromdämpfen beladenen Luftstromes in eine Lösung von *p*-Nitranilin (V.) in einem großen Überschuß von Salzsäure, der soviel Wasser zugesetzt war, als es ohne Hervorbringung eines bleibenden Niederschlags geschehen konnte. — Schneller und besser gelangte man zum Ziel, indem man zu *p*-Nitranilin in methylalkoholischer Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Brom (2 Mol.) tropfenweise hinzufügte, wobei sofort das schwerlösliche, intensiv gelbgefärbte Dibrom-nitranilin krystallinisch und rein ausfiel. Abgesaugt, von bromwasserstoff-haltigem Methylalkohol durch Auswaschen befreit und getrocknet, zeigte es den Schmp. 202°, so daß es ohne weiteres verarbeitet werden konnte. 150 g *p*-Nitranilin hatten so 300 g Dibrom-*p*-nitranilin gegeben = 93.2 % der Theorie.

3.5-Dibrom-1-nitro-benzol (VII.).

Auch die Überführung des Dibrom-*p*-nitranilins in das symm. Dibrom-nitro-benzol geschah erst nach Körner²⁾, mittels Äthyl-nitrits. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben, wobei, neben dem im Kühler erstarrenden Dibrom-nitro-benzol, ein Öl überging, das erst in der Vorlage allmählich erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schied sich zunächst eine derbe Krystallmasse aus, welche sich durch den Schmp. 55—56° und die Analyse als *m*-Brom-nitro-benzol erwies.

0.2287 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0362 g H₂O.

C₆H₄(NO₂).Br. Ber. C 35.64, H 1.98.

Gef. » 35.77, » 1.76.

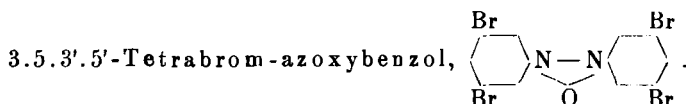
Aus den Mutterlaugen wurde durch fraktionierte Krystallisation auch noch etwas symm. Dibrom-nitro-benzol vom Schmp. 104° gewonnen.

Die Ausbeute an Dibrom-nitro-benzol nach diesem Verfahren war wenig befriedigend. Wir arbeiteten deshalb später folgendermaßen:

¹⁾ J. 1875, 346.

²⁾ a. a. O. S. 307.

300 g Dibrom-*p*-nitranilin wurden in 1500 ccm Alkohol aufgeschlämmt, 300 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt und zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit in kleinen Anteilen etwa 72 g feingepulvertes Natriumnitrit hinzugegeben (Theorie 70.2 g). Das Sieden wurde unter öfterem Umschütteln so lange fortgesetzt, bis das ungelöste gelbe Dibrom-nitranilin als Dibrom-nitro-benzol vollständig in Lösung gegangen war. Beim Erkalten war die Flüssigkeit zu einer rötlichen Krystallmasse erstarrt, die vom Alkohol durch Absaugen getrennt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Das rohe, rotgelbe Dibrom-nitro-benzol schmolz bei 102—104° und war zur weiteren Verarbeitung rein genug. Ein Teil, mit Wasserdampf destilliert und einmal aus Alkohol krystallisiert, schmolz bei 106° und bildete sehr lange, kaum gefärbte, flache Nadeln. — Die Ausbeute aus 300 g Dibrom-nitranilin betrug 200 g Dibrom-nitro-benzol = 70.2 % der Theorie.



5 g 1.3.5-Dibrom-nitro-benzol wurden in siedendem Alkohol gelöst, tropfenweise eine Lösung von 4 g Ätznatron in 10 g Wasser hinzugefügt und kurze Zeit aufgeköcht. Ein großer Teil des Produktes fiel schon in der Hitze aus, der Rest wurde durch Zugabe von Wasser gefällt. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, leicht dagegen in siedendem Toluol, aus dem er sich beim Erkalten in gelben Blättchen abscheidet. Schmp. 196—197°.

0.1700 g Sbst.: 0.1762 g CO₂, 0.0205 g H₂O.

C₁₂H₆O N₂ Br₄. Ber. C 28.01, H 1.17.

Gef. » 28.24, » 1.33.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-azobenzol (VIII).

200 g Dibrom-nitro-benzol wurden in 800 ccm Alkohol gelöst und 160 g Zinkstaub eingetragen, darauf zu der am Rückflußkühler siedenden Flüssigkeit in kleinen Anteilen, unter jedesmaligem kräftigen Umschütteln, 400 ccm 30-proz. Natronlauge zugefügt und schließlich noch 1 Stde. mit kleiner Flamme erhitzt. Die Reduktion war dann beendet, und der Azokörper hatte sich als dunkelrote Masse abgeschieden. Dreiviertel des Alkohols wurden abdestilliert, zum Rückstand Wasser gegossen, das Unlösliche scharf abgesaugt, getrocknet und durch siedendes Toluol das Reaktionsprodukt von überschüssigem Zinkstaub getrennt. Nach dem Erkalten der eingengten Toluollösung krystallisierte der rohe Azokörper in rotbraunen, bei 210—220° unscharf schmelzenden Nadeln aus. Mehrere Male aus Toluol um-

krystallisiert, bildete er goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 244°. In Benzol und Toluol ist er gut löslich, in Äther, Alkohol und Eisessig schwer. — Die 200 g Dibrom-nitro-benzol ergaben 164 g Azoverbindung, statt 177.2 g = 92.7 % der Theorie.

Die Analyse ließ zwischen einer Azo- und einer Hydrazoverbindung kaum entscheiden:

0.1523 g Sbst.: 0.1629 g CO₂, 0.0210 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 0.1622 g CO₂, 0.0211 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 0.2873 g AgBr.

C₁₂H₆N₂Br₄. Ber. C 28.91, H 1.20, Br 64.26, N 5.62.

C₁₂H₆N₂Br₄. » » 28.80, » 1.60, » 64.00, » 5.60:

Gef. » 29.17, » 1.53, » 64.05.

» » 28.83, » 1.53.

Der Wasserstoff-Gehalt, der allein zur Entscheidung zwischen den beiden Formeln in Frage kommt, sprach eher für die Hydrazoverbindung, aber die Abweichung von dem für den Azokörper berechneten liegt doch innerhalb der Analysenfehler. Das Verhalten des Körpers sprach aber gegen die Annahme, daß die Hydrazoverbindung vorlag. Hydrazokörper bilden mit Essigsäure-anhydrid Acetylverbindungen. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde aber keine Acetylierung erzielt, der Körper krystallisierte unverändert mit dem Schmp. 244–245° wieder aus. Ebenso negativ verlief ein Acetylierungsversuch mit Acetylchlorid. — Auch Umlagerung zu der entsprechenden Benzidin-Verbindung gelang nicht: 1 g des Körpers wurde in Alkohol suspendiert und mit Salzsäure längere Zeit gekocht. Es trat keine Veränderung ein, der Schmelzpunkt der aus Toluol umkrystallisierten Verbindung lag wieder bei 244–245°. — Daß wir wirklich die Azoverbindung in Händen hatten, bestätigte schließlich die Darstellung der Hydrazoverbindung.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-hydrazobenzol (IX.).

In der Erwartung, durch saure Reduktion des Tetrabrom-azobenzols gleich zum Tetrabrom-benzidin (X.) zu gelangen, wandten wir zunächst Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel an, erhielten aber Tetrabrom-hydrazobenzol. 5 g Azokörper wurden in 50 g Alkohol suspendiert, 10 g Zinnchlorür hinzugefügt, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich 40 ccm 12-proz. Salzsäure zugegeben. Die Reduktion verlief aber langsam und unvollständig. Nach erfolglosen Versuchen mit verschiedenen anderen Reduktionsmitteln führte das folgende Verfahren besser zum Ziel. 160 g sehr fein zerriebenes Tetrabrom-azobenzol wurden in 1600 ccm Alkohol aufgeschlämmt, 96 g Eisessig hinzugefügt und das Gemisch unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Darauf wurde in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen und jedesmal kräftig durchgeschüttelt, bis der rote Azokörper verschwunden und alles in Lösung gegangen war, wozu etwa 112 g Zinkstaub verbraucht wurden. Das erkaltete Re-

aktionsgemisch wurde von überschüssigem Zinkstaub und auskrySTALLISIERTEM Zinkacetat abgesaugt und das alkoholische Filtrat bei Siedehitze nach und nach mit viel Wasser versetzt. Dadurch fiel die Hydrazoverbindung schon in der Hitze, und vollends beim Erkalten als krystallinische, schwach rötliche Masse aus. Einige Schwierigkeiten bereitete das Umkrystallisieren, da der Körper sich aus verschiedenen Lösungsmitteln amorph und sehr voluminös abschied. Am besten eignete sich Ligroin, aus dem das Tetrabrom-hydrazobenzol in derben, schwach rötlichen Prismen, oder in großen, rhombischen Tafeln krystallisierte. In schönen, fast farblosen Nadelchen wurde es erhalten, wenn man zu einer heißen, alkoholischen Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung fügte und sie dann erkalten ließ. Nochmals in derselben Weise krystallisiert, waren die Nadeln kaum noch gefärbt, röteten sich aber an der Luft merklich. Schmp. 182—183°

0.2280 g Subst.: 0.2394 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

C₁₂H₈N₂Br₄. Ber. C 28.80, H 1.60.

Gef. „ 28.64, „ 1.75.

Aus 160 g Tetrabrom-azobenzol erhielten wir 135 g der Hydrazoverbindung = 83 % der Theorie. Der Körper ist in Salzsäure unlöslich und wird durch sie überhaupt nicht verändert, er hat also keine merkbar basischen Eigenschaften. Daß wirklich der Hydrazokörper vorlag, wurde dadurch bewiesen, daß gelinde Oxydation den Azokörper wieder herstellte. Eine kleine Menge wurde in Alkohol gelöst, mit einigen Körnchen Natriumnitrit versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Es schied sich ein gelber Körper aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Er besaß den Schmp. 244—245° des Tetrabrom-azobenzols. Fügt man zur Lösung der Hydrazoverbindung in Eisessig etwas Nitrit, so fällt ohne weiteres der gelbe Azokörper aus.

N-Monoacetyl-3.5.3'.5'-tetrabrom-hydrazobenzol.

Abweichend vom Hydrazobenzol, welches beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid das Diacetat liefert, wird das 3.5.3'.5'-Tetrabrom-hydrazobenzol nur einfach acetyliert. 3 g Hydrazokörper wurden in 25 ccm Essigsäure anhydrid gelöst und die Lösung unter Luftkühlung 2 Stdn. im Sieden erhalten. Nach kurzer Zeit zeigte sich eine geringe Menge kleiner Kryställchen, die nach der Beendigung des Versuches abfiltriert, sich durch Aussehen und Schmelzpunkt als 3.5.3'.5'-Tetrabrom-azobenzol erwiesen. Die warm filtrierte Lösung schied im Laufe eines Tages reichlich Krystalle ab, welche aus verdünnter Essigsäure in farblosen Nadeln anschossen. Schmp. 204°.

0.1908 g Sbst.: 0.2182 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1031 g Sbst.: 0.1429 g AgBr.

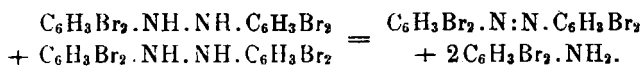
C₁₄H₁₀ON₂Br₄. Ber. C 31.00, H 1.84, Br 59.04.

Gef. » 31.18, » 2.06, » 58.98.

Auch 12-stündiges Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid führte nur zu der Monoacetyl-Verbindung.

2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin (X).

Die Entstehung des Tetrabrom-hydrazobenzols durch Reduktion der Azoverbindung in saurer Lösung zeigt, daß der Hydrazokörper der Benzidin-Umlagerung einen erheblich stärkeren Widerstand entgegensetzt, als man es von andern Hydrazoverbindungen gewohnt ist. Kochen mit verdünnten Säuren bewirkte keine Veränderung, durch mehrstündiges Kochen mit rauchender Salzsäure wurde sehr wenig basisches Umlagerungsprodukt gebildet. 0.5 g Hydrazokörper, mit etwa 30 ccm konz. Salzsäure im Druckrohr auf 100° erhitzt, lieferten schon 0.4 g Basis. Als aber die Temperatur auf 150° gesteigert wurde, zerfiel die Hauptmenge der Hydrazoverbindung in 3.5.3'.5'-Tetrabrom-azobenzol und 3.5-Dibrom-anilin:



Um das bei größerer Substanzmenge lästige und zeitraubende Arbeiten mit Einschlußröhren zu umgehen, wurden dann Versuche mit starker Schwefelsäure angestellt. Konz. Schwefelsäure spaltet zu sehr im Sinne obiger Gleichung, während eine Säure 1:1 schon zu wenig Umlagerung bewirkt. Bessere Ergebnisse lieferte folgendes Verfahren: In einem Rundkolben wurden bei Wasserbad-Temperatur in 150 ccm einer Mischung aus 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser 5 g fein gepulvertes Tetrabrom-hydrazobenzol in kleinen Anteilen und unter jedesmaligem kräftigem Durchschütteln eingetragen. Einzelne Krystalle, die auf die Oberfläche der Flüssigkeit fielen, kreisten lebhaft darauf, bis sie sich gelöst hatten, ein Zeichen der erfolgten Umlagerung. Bis auf einen gelbbraunen, aus Azokörper bestehenden Bodensatz war alles in Lösung gegangen. Das Reaktionsgemisch wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, das Ungelöste durch ein Asbestfilter getrennt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Der weiße, flockige Niederschlag, der infolge der Neutralisationswärme teilweise zu Klümpchen zusammengeballt war, wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. War beim Übersättigen mit Ammoniak die Temperatur durch Kühlen niedrig gehalten, so blieb der Niederschlag feinkörnig und ließ krystallinische Struktur erkennen. Die so gewonnene Base wog 4 g, der ungelöste

Azokörper 1 g. Dieser wurde von den verschiedenen Operationen gesammelt, darauf wieder zum Hydrazokörper reduziert und in der beschriebenen Weise umgelagert.

Die Reinigung der Base bot nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten infolge ihrer großen Löslichkeit und der Anwesenheit harziger Zersetzungsprodukte. Man kam zum Ziel durch fraktionierte Behandlung des Rohproduktes mit siedender, verd. Salzsäure, Ausfällung der gelösten Anteile durch Ammoniak und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. So wurde das 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin in wetzstein-ähnlichen Krystallen erhalten. Fügt man zu einer siedenden alkoholischen Lösung viel Wasser bis zur beginnenden Trübung, so erhält man farblose, an den Enden verjüngte Nadelchen, die beim Aufbewahren schwach rötlichen Ton annehmen. Schmp. 180°.

0.1480 g Sbst.: 0.1574 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.2623 g Sbst.: 13 ccm N (18.5°, 746.4 mm). — 0.1452 g Sbst.: 0.2186 g AgBr.

C₁₂H₈N₂Br₄. Ber. C 28.80, H 1.60, N 5.60, Br 64.00.

Gef. » 29.00, » 1.66, » 5.64, » 64.07.

Das 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Benzin und Ligroin. Es ist deutlich, aber schwach basisch: in siedenden, verdünnten Säuren löst es sich und scheidet sich daraus beim Erkalten infolge von Hydrolyse teilweise wieder aus; in konzentrierten Säuren löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur und wird daraus durch Alkalien zum Teil schon vor der völligen Neutralisation wieder ausgefällt. Auch Zusatz von Wasser bewirkt die Abscheidung der freien Base. In der Wärme mit der Base gesättigte konz. Salzsäure scheidet nach dem Erkalten ein schneeweißes, körnig krystallinisches Chlorhydrat ab. Dasselbe wird als weißes Pulver erhalten, wenn Salzsäuregas in eine ätherische oder benzolische Lösung der Base eingeleitet wird. Benutzt man Alkohol als Lösungsmittel, so erhält man auf gleiche Weise durchsichtige Blättchen eines Chlorhydrates, das 1 Mol. Krystallalkohol enthält (s. u.).

Auffallenderweise stimmt der Schmelzpunkt des 2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidins, 180°, merklich mit dem des 3.5.3'.5'-Tetrabrom-hydrazobenzols überein. Die Mischung beider Körper aber schmolz unscharf zwischen 130—150°. Ihre Verschiedenheit ließ sich ferner unzweifelhaft durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure erweisen. Zu einer Eisessig-Lösung beider wurde je etwas gepulvertes Natriumnitrit gefügt. Die Lösung der Hydrazoverbindung ließ sofort den schwerlöslichen Azokörper als hellgelben, bei 244° schmelzenden Niederschlag ausfallen; die Lösung der Benzidinbase dagegen färbte sich dunkel rotgelb, trübte sich nach einiger Zeit, und beim Er-

wärmen entstand ein rotbrauner, flockiger Niederschlag, der oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, verkohlte.

Zur weiteren Charakterisierung der Benzidinbase wurde diese in konz. Salzsäure gelöst, diazotiert und die Diazoniumlösung zur Hälfte je mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol und von R-Salz versetzt. Erstere ließ sofort einen leuchtend roten Azofarbstoff ausfallen, während bei der zweiten Probe eine dunkelrote Lösung erhalten wurde. Ein entsprechender Versuch mit der Hydrazoverbindung fiel, wie erwartet, negativ aus. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure blieb das meiste ungelöst. Die klare Lösung wurde abgegossen und behandelt wie oben. Dabei entstand nur eine schwach rötliche Färbung, offenbar, weil eine kleine Menge der Hydrazoverbindung durch das Kochen mit Salzsäure in Benzidin umgelagert worden war.

Zur weiteren Verarbeitung wurde die Benzidinbase genügend rein erhalten, indem man das rohe Umlagerungsprodukt in wenig Benzol löste und in der Hitze durch siedendes Ligroin daraus die Base ausfällte. Sie wurde so in Form eines feinkrystallinischen Niederschlages von nahezu richtigem Schmelzpunkt gewonnen, während die niedrig schmelzenden Beimengungen in der Mutterlauge blieben und sich beim Einengen derselben am Gefäßboden als ein in der Kälte erstarrendes Öl absetzten. Oder das rohe Produkt wurde in Alkohol gelöst und die heiße, dunkelbraune Lösung mit Wasser versetzt. Die Flüssigkeit wurde hell, indem sie sich trübte und eine schwarzbraune Schmiere abschied. Die davon abgeessene Flüssigkeit wurde weiter mit kochendem Wasser versetzt, und aus der nun schwach gefärbten Lösung krystallisierte beim Erkalten das Tetrabrom-benzidin heraus.

Die zur Umlagerung gelangten 135 g Hydrazoverbindung lieferten so 54 g Tetrabrom-benzidin = 40 % der Theorie.

2.6.2'.6'-Tetrabrom-benzidin-Chlorhydrat.

1 g Benzidinbase wurden in etwa 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit bildeten sich Nadeln und schließlich erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einem Krystallbrei. Die Mutterlauge wurde schnell durch Absaugen entfernt, die Krystallmasse auf Ton gestrichen und in den Exsiccator über Ätznatron gestellt; nach 36 Stdn. war Gewichtskonstanz eingetreten. Zur Analyse wurde die Verbindung mit verd. Ammoniak zerlegt und die freie Base auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, wieder getrocknet und gewogen; im Filtrate wurde dann, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, die Salzsäure durch Silbernitrat gefällt.

0.3212 g Sbst.: 0.2600 g Base, 0.1469 g AgCl. — 0.2760 g Sbst.: 0.2228 g Base, 0.1284 g AgCl.

$C_{12}H_8N_2Br_4, 2HCl + C_2H_5.OH.$

Ber. Base 80.77, HCl 11.79, $C_2H_5.OH$ 7.44.

Gef. » 80.94, » 11.63, » 7.43¹⁾.

» » 80.73, » 11.83, » 7.44¹⁾.

Das aus farblosen Nadeln oder Blättchen bestehende Chlorhydrat ist an der Luft beständig, beim Erwärmen spaltet es Salzsäure und Alkohol ab; durch Wasser wird es vollständig in Säure und Base gespalten.

N,N'-Diacetyl-2.6.2'.6'-tetrabrom-benzidin.

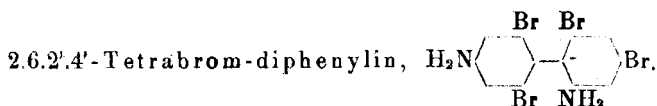
2 g Tetrabrom-benzidin wurden in 10 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. unter Luftkühlung in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten hatte sich nichts ausgeschieden; eine Probe trocknete bei freiwilligem Verdunsten zu einem spröden Lack ein. Das überschüssige Essigsäure-anhydrid wurde nun durch Stehen mit Wasser über Nacht entfernt, die zurückbleibende feste Masse in Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eingengt. Beim Stehen schieden sich kleine Kryställchen aus, und nach zweimaligem Umkrystallisieren wurden kurze, fast quadratische Prismen erhalten, welche bei 269—270° unter Gasentwicklung schmolzen.

0.1187 g Sbst.: 0.1434 g CO_2 , 0.0236 g H_2O . — 0.0478 g Sbst.: 0.0613 g AgBr. — 0.0622 g Sbst.: 0.0798 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2N_2Br_4$. Ber. C 32.87, H 2.05, Br 54.79.

Gef. » 32.95, » 2.21, » 54.57, 54.60.

Durch 12-stündiges Erhitzen der Benzidinbase mit Essigsäure-anhydrid wurde dieselbe Diacetylverbindung erhalten.



Bei der fraktionierten Einwirkung von verd. Salzsäure auf die rohen Umlagerungsbasen war eine kleine Menge einer bei 180—200° schmelzenden Fraktion erhalten worden, deren Schmelzpunkt sich durch einmaliges Umkrystallisieren auf etwa 220° erhöhte. Das Gewicht dieser, aus 5 g rohem Umlagerungsprodukt gewonnenen Fraktion betrug 0.4 g und gestattete keine weitere Reinigung. Als aber 15 g rohes Umlagerungsprodukt in Benzol gelöst wurde, um daraus die Benzidinbase durch Ligroin zu fällen, war eine bis dahin unbeachtete schwarzgraue, pulverige Substanz zurückgeblieben. Ihr

¹⁾ Rest an 100.

Schmelzpunkt lag höher als der des Benzidins, ihr Gewicht betrug 1.7 g. Sie wurde in viel heißem Benzol gelöst, und daraus mit Ligroin ein graubraunes, feinkrystallinisches Pulver ausgefällt, das bei etwa 225° schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol unter Anwendung von Tierkohle wurden schließlich farblose, aneinander gereihte Nadelchen vom konstanten Schmp. 242° erhalten.

0.1730 g Sbst.: 0.1848 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.0912 g Sbst.: 0.1369 g AgBr.

C₁₃H₈N₂Br₄. Ber. C 28.80, H 1.60, Br 64.00.

Gef. » 29.13, » 1.80, » 63.88.

Das 2.6.2'.4'-Tetrabrom-diphenylin ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die isomere Benzidinbase; dagegen löst es sich in verd. Salzsäure vor dieser, woraus auf eine, im Vergleiche mit der Isomeren etwas stärkere Basizität zu schließen ist. — Aus 15 g des rohen Umlagerungsproduktes waren etwa 7 g Benzidin und 1.0 g Diphenylin erhalten worden.

2.6.2'.4'-Tetrabrom-diphenylin-Chlorhydrat.

Der Versuch, aus der alkoholischen Lösung ein Chlorhydrat zu fällen, wie bei der Benzidinbase, schlug fehl. 0.4 g Diphenylin wurden in etwas Äther gelöst und Salzsäuregas eingeleitet, worauf das Chlorhydrat sofort als weißes krystallinisches Pulver ausfiel. Vom Äther abgesaugt und in den Exsiccator über Ätznatron gestellt nahm es nach 4 Tagen kein konstantes Gewicht an; an der Luft aber trat die Konstanz schon nach 3 Stdn. ein. Die Ausbeute betrug 0.44 g. Die Analyse wurde ausgeführt wie bei dem Chlorhydrat der Benzidinbase.

0.2172 g Sbst.: 0.1874 g Base, 0.1067 g AgCl. — 0.1644 g Sbst.: 0.1428 g Base, 0.0809 g AgCl.

C₁₂H₈N₂Br₄, 2HCl. Ber. Base 87.26, HCl 12.74,

Gef. » 86.28, 86.86, » 12.50, 12.53.

N,N'-Diacetyl-2.6.2'.4'-tetrabrom-diphenylin.

Die Acetylierung der Diphenylinbase mittels Essigsäure-anhydrids erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung des Diacetates; aber auch durch mehrstündiges Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid wurde dieselbe Verbindung erhalten. 0.5 g Tetrabrom-diphenylin wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt, wobei unter freiwilliger Erwärmung Lösung erfolgte und beim Erkalten das Acetat sich in glänzenden Blättchen ausschied. Einmal aus Eisessig umkrystallisiert, stellte es derbe rhombische Prismen dar. Schmp. 331°.

0.0496 g Sbst.: 0.0596 g CO₂, 0.0102 g H₂O. — 0.0560 g Sbst.: 0.0720 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2N_2Br_4$. Ber. C 32.87, H 2.05, Br 54.79.
Gef. » 32.77, » 2.27, » 54.71.

Die Schmelzpunkte der beiden Umlagerungsbasen und ihrer Diacetyl-derivate zeigen eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit:

Tetrabrom-benzidin 180°	} Diff. 62°.
Tetrabrom-diphenylin 242°	
Diacetyl-tetrabrom-benzidin 270°	} Diff. 61°.
Diacetyl-tetrabrom-diphenylin 331°	

2.6.2'.6'-Tetrabrom-biphenyl (XI).

5 g Tetrabrom-benzidin wurden durch Erhitzen mit etwa 100 ccm rauchender Salzsäure gelöst, was leicht und vollständig erfolgte. Obwohl sich bei Eiskühlung ein Teil des Chlorhydrates abschied, wurde mit 2.5 g Natriumnitrit diazotiert, wobei das Salz wieder in Lösung ging. Darauf wurde die Diazoniumlösung tropfenweise in 500 ccm siedenden Alkohol eingetragen. Bei jedem Tropfen erfolgte augenblicklich Stickstoff-Entwicklung, ein längeres Kochen nach dem Eintragen der Lösung war nicht erforderlich. Eine gegen Ende der Operation auftretende Trübung, hervorgerufen durch einen rotbraunen, stickstoffhaltigen Niederschlag, wurde durch Filtration beseitigt. Durch Einengen der alkoholischen Lösung schied sich eine z. T. krystallinische, von viel harzigen, klebrigen Bestandteilen durchsetzte, rötlichgelbe Masse aus; die Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen nur noch rotbraune verharzte Massen. Die erste Ausscheidung wurde nun mit wenig Äther zu einem dünnen Brei angerührt, dieser schnell auf Ton gestrichen und nachdem die rotbraune Harzlösung eingesogen war, mit einigen Tropfen Äther nachgewaschen. So wurde ein gebliches, zwischen 195—205° schmelzendes Pulver erhalten, das aus Alkohol in Nadeln krystallisierte. Aus Äther- oder Xylollösung bildeten sich bei langsamem Verdunsten große, diamantglänzende, durchsichtige Krystalle von oktaedrischem Habitus. Schmp. 215°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper mäßig löslich.

0.0499 g Sbst.: 0.0568 g CO_2 , 0.0070 g H_2O . — 0.0842 g Sbst.: 0.1342 g AgBr.

$C_{12}H_6Br_4$. Ber. C 30.64, H 1.28, Br 68.08.
Gef. » 31.04, » 1.56, » 67.82.

Die Ausbeute war infolge der starken Verharzung wenig befriedigend: Aus 49 g Tetrabrom-benzidin wurden nur 5 g reines Tetrabrom-biphenyl gewonnen = 11% der Theorie. Mehrere andere Versuche führten überhaupt nicht zu stickstoff-freien Produkten, sondern lieferten den schon erwähnten rotbraunen Körper. Berechnet man

die 5 g Tetrabrom-biphenyl auf die als Ausgangsmaterial benutzten 150 g *p*-Nitranilin, so ergibt sich eine Ausbeute von 1.9% der Theorie.

Der erwähnte rotbraune Körper ist in den meisten Lösungsmitteln kaum löslich, löslich aber in Benzol, aus dem er durch Ligroin als amorphes rotes Pulver ausgefällt wird. Oberhalb 320° verkohlt er, ohne vorher zu schmelzen. Obwohl daher ein Kriterium der Reinheit fehlte, wurde er doch analysiert. Das Ergebnis stimmt annähernd auf eine Az o - oder Diazoaminoverbindung, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_2$, bezw. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_2$.

0.1772 g Sbst.: 9.8 ccm N (15.5°, 745.5 mm). — 0.1463 g Sbst.: 7.9 ccm N (13.5°, 752.0 mm). — 0.0906 g Sbst.: 0.1344 g Ag Br.

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{Br}_8$. Ber. N 6.92, Br 63.30.

Gef. » 6.35, 6.32, » 63.13.

Versuch der Gewinnung einer 2.6.2'.6'-Tetrabrom-biphenyl-4.4'-dicarbonsäure.

Zur Darstellung der 4.4'-Biphenyl-dicarbonsäure bedurften wir zunächst des Di-*p*-tolyls, welches durch Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol¹⁾ mit wenig befriedigender Ausbeute erhalten wurde. Gute Ausbeute lieferte dagegen die Umsetzung von *p*-Jodtoluol mit »Naturkupfer« bei 260° nach F. Ullmann²⁾. Wir erhielten 60% der Theorie an reinem Di-*p*-tolyl.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessiglösung führte zu einem Gemisch von 4-*p*-Tolyl-benzoesäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, und Biphenyl-*p,p'*-dicarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Durch Nachoxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde es dann vollständig in die, gleich der Terephthalsäure, in allen Lösungsmitteln unlösliche, unschmelzbare Biphenyl-*p,p'*-dicarbonsäure übergeführt.

Da durch energische Bromierung Benzoesäure 3.5-Dibrom-benzoesäure liefert, so hofften wir, in die Biphenyl-*p,p'*-dicarbonsäure 4 Bromatome einführen zu können. Als aber 2.4 g der Säure mit etwas mehr als 4 Mol. Brom und ca. 15 ccm Wasser im Rohr 18 Stdn. auf 270–300° erhitzt wurden, erhielten wir eine lachsrote siegellack-ähnliche Masse, die in allen versuchten organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, sehr leicht löslich war, und aus der sich nichts Krystallinisches isolieren ließ.

Ringschlußversuche mit 2.6.2'.6'-Tetrabrom-biphenyl.

1. Tetrabrom-biphenyl und Dinatrium-Malonester. In 6 g absol. Alkohol wurden 0.45 g Natrium gelöst und 1.5 g Malonester hinzuge-

¹⁾ Zincke, B. 4, 396 [1871]; Louguinin, ebenda, 515; Doebner, B. 9, 271 [1876]; Weiler, B. 32, 1056 [1899].

²⁾ A. 332, 44 [1904].

fügt. Die entstandene breite Masse von Dinatrium-Malonester wurde im Einschlußrohr mit 2 g Tetrabrom-biphenyl 30 Stdn. auf 100–130° erhitzt, es konnte aus dem Rohrinhalt aber nur unverändertes Tetrabrom-biphenyl zurückgewonnen werden.

2. Tetrabrom-biphenyl und Methylenbromid. 1 g Tetrabrom-biphenyl wurde mit 0.7 g Methylenbromid in absol. Äther gelöst und in einem, durch ein Chlorcalciumrohr gegen die Luftfeuchtigkeit geschützten Kölbchen 6 Tage lang der Einwirkung von 0.4 g fein gekörntem Natrium ausgesetzt. Das Natrium war teilweise zerfallen, die ätherische Lösung schied bei freiwilliger Verdunstung wieder die schön ausgebildeten Oktaeder des Tetrabrom-biphenyls aus. Daneben konnte aber auch etwas Biphenyl nachgewiesen werden, kenntlich am Schmelzpunkte, dem charakteristischen Geruch und der Blaufärbung durch die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion¹⁾.

In der Hoffnung, bei höherer Temperatur eher die gewünschte Umsetzung zu erzielen, wurden die gleichen Mengen der Komponenten, statt in Äther, in Xylol zusammengebracht und darin mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Es wurde wieder reines Tetrabrom-biphenyl zurückgewonnen. — Bei einem entsprechenden Versuch mit Methylenjodid setzte sich dieses nur noch schneller mit Natrium um, im übrigen war der Erfolg derselbe.

Es wurde nun 1 g Tetrabrom-biphenyl mit 0.7 g Methylenbromid und einem Überschuß von Kupferpulver im Rohr 2 Stdn. auf 270° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entwichen brennbare Gase, Methylenbromid war verschwunden, das Kupfer stark angegriffen. Der Xylol-Auszug hinterließ beim Verdunsten nur Tetrabrom-biphenyl und harzige Massen.

3. Tetrabrom-biphenyl und Äthylenbromid. Vergleichsweise wurde noch versucht, ob die Einwirkung der genannten Komponenten zur Schließung zweier Sechsringe, unter Bildung von Pyren führen würde. 1 g Tetrabrom-biphenyl in 15 ccm Äther wurde mit 0.8 g Äthylenbromid und 0.4 g Natrium 8 Tage unter Chlorcalcium-Abschluß sich selbst überlassen. Während Äthylenbromid mit Natrium reagiert hatte, war das Tetrabrom-biphenyl unangegriffen geblieben und wurde beim Verdunsten der filtrierten Lösung krystallisiert zurückgewonnen. Ein Versuch, die Komponenten in Xylollösung bei höherer Temperatur aufeinander einwirken zu lassen, führte zu demselben negativen Ergebnis.

Nachtrag während der Drucklegung: S. 2038, Zeile 3 v. o. schalte hinter »Biphenyl« ein: »Das ist auffallend, da Dobby, Fox und Gauge angeben, durch Einwirkung von Natrium auf 2,2'-Dibrom-biphenyl und Methylenbromid Fluoren erhalten zu haben.«

¹⁾ H. Ditz; Ch. Z. 31, 445, 486 [1907].