

WOLF DIETER ZÄHLER¹⁾ und ROLF HUISGEN

Intramolekulare Arylierungen in der Diphenylmethan-Reihe

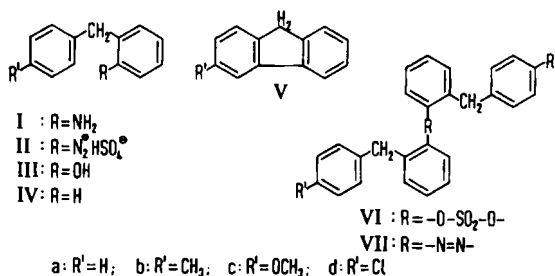
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. September 1962)

Diazotiertes 2-Amino-diphenylmethan und dessen 4'-Methyl-, 4'-Methoxy- und 4'-Chlor-Abkömmlinge werden in wäßriger Schwefelsäure thermisch mit und ohne Kupfer zersetzt sowie photolysiert. Die mageren Ausbeuten an Fluoren und Abkömmlingen weisen nicht auf einen starken Substituenteneinfluß bei der Cyclisierung.

Die Entdecker der Cyclisierung des diazotierten *o*-Amino-diphenylmethans zu Fluoren, O. FISCHER und H. SCHMIDT²⁾, machten keine Angaben über die Ausbeute. D. H. HEY und R. D. MULLEY³⁾ studierten die Reaktion näher und erhielten 13 % Fluoren und 56 % 2-Hydroxy-diphenylmethan beim Erhitzen der salzsauren Diazolösung; die Phenolausbeute bezog sich allerdings auf ein öliges Rohprodukt. Die Einwirkung von Kupfer auf das Diazoniumchlorid in Äther ergab 91 % rohes Desaminierungsprodukt. Auch das Diazoniumfluoborat lieferte mit Kupferpulver in Aceton kein Fluoren, sondern u. a. 24 % 2,2'-Dibenzyl-azobenzol. Das zugehörige Nitroso-acet-arylid trat nicht in einen radikalischen Zerfall ein, sondern erbrachte 85 % 2-Phenyl-indazol³⁾. Bekanntlich ist schon Nitroso-acet-*o*-toluidid zur intramolekularen Azokupplung zu Indazol befähigt⁴⁾.

Hat beim Ringschluß zu Fluoren die nucleophile Aktivität des der Substitution unterliegenden Kerns Einfluß auf die Ausbeute am Cyclisierungsprodukt? Ein Substituent R' in 4'-Position des Amins I ändert die Elektronendichte am *m*-ständigen Substitutionsort zwar in erster Linie nur durch induktiven Effekt; die Isomerenfreiheit des substituierten Fluorens bietet andererseits Vorteile.



Wir bereiten die Amine Ia—d durch WOLFF-KISHNER-Reduktion der betreffenden Benzophenon-Derivate; letztere gingen aus der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion der Aromaten

¹⁾ Aus der Dissertat. W. D. ZÄHLER, Univ. München 1955.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2786 [1894].

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 2276.

⁴⁾ P. JACOBSON und L. HUBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 660 [1908]; R. HUISGEN und H. NAKATEN, Liebigs Ann. Chem. 586, 84 [1954].

mit *N*-Tosyl-anthranilsäure-chlorid und anschließender Entfernung des Tosylrestes hervor. Die Reduktion des 2-Amino-4'-methoxy-diphenylmethans war mit teilweiser Entmethylierung verbunden.

Zerfall der Diazoverbindungen aus 2-Amino-diphenylmethan und seinen 4'-substituierten Abkömmlingen in wäbr. Säure

Vers. Nr.	Reaktionsbedingungen	Proz. Fluoren V	Proz. andere Produkte
<i>IIa</i> ($R' = H$)			
1	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 3 Min. 100°	8.3	19 IIIa; 7 VIa; IVa
2	3 <i>n</i> H ₂ SO ₄ + Kupferpulver, 10 Min. 55°	0.4	14 IIIa; 18 IVa; 2 VIIa
3	2 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 2 Stdn. UV-Bestrahlung bei 14°	2.8	9 IIIa; 1 VIa
<i>IIb</i> ($R' = CH_3$)			
4	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 20 Stdn. 20°	4.3	9 IIIb; IVb; VIb
5	3 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 3 Min. 100°	3.4	12 IIIb; IVb; VIb
6	3 <i>n</i> H ₂ SO ₄ + Kupferpulver, 5 Stdn. 20°	—	13 IIIb; IVb; 6 VIIb
7	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 2 Stdn. UV-Bestrahlung bei 16°	1.7	5 IIIb; IVb; VIb
<i>IIc</i> ($R' = OCH_3$)			
8	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 20 Stdn. 20°	6.2	25 IIIc; IVc; VIc
9	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ + Kupferpulver, 2 Stdn. 20°	—	6 IIIc; viel IVc, 6 VIIc
10	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 1 Stde. UV-Bestrahlung bei 16°	2.8	5 IIIc; IVc; VIc
<i>IId</i> ($R' = Cl$)			
11	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 60°	4.7	15 IIId; VII d
12	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ + Kupferpulver, 3 Stdn. 20°	—	5 IIId; 4 VII d; IV d
13	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 1 Stde. UV-Bestrahlung bei 16°	1.9	5 IIId; VII d

Vergleicht man den Zerfall der Diazoniumsalze II b–d mit dem des Grundkörpers II a, dann treten keine bedeutsamen Unterschiede an den Tag (Tab.). Unsere Ausbeute an Fluoren blieb mit 8% noch hinter derjenigen der englischen Autoren³⁾ zurück. Unter vergleichbaren Bedingungen wurden aus II b–d beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung 4–6% der substituierten Fluorene V b–d erhalten. Bei der Photolyse sanken die Fluoren-Ausbeuten auf etwa die Hälfte ab, während der Zerfall in Gegenwart von Kupferpulver praktisch kein Cyclisierungsprodukt ergab.

Auf die quantitative Erfassung der Nebenprodukte legten wir weniger großen Wert, so daß die Zahlenangaben der Tab. als untere Grenze gelten können. Insbesondere das Diphenylmethan und seine 4-Abkömmlinge ließen sich schwer reinigen und mengenmäßig festlegen. Die hochsiedenden Neutralfraktionen enthielten die Diaryl-sulfate VI; ein Vertreter dieser Verbindungsklasse begegnete uns bereits bei der Thermolyse des 2-[β-Naphthyl-methyl]-benzoldiazonium-sulfats⁵⁾. Lediglich VI a kristallisierte; VI b–d wurden durch alkalische Hydrolyse zu den Phenolen III wahrscheinlich gemacht. Aus den kupfer-katalysierten Zerfallsreaktionen ließen sich stets die Azoverbindungen VII a–d isolieren.

⁵⁾ R. HUISGEN und W. ZÄHLER, Chem. Ber. 96, 747 [1963].

Der unbedeutende Substituenteneinfluß beim Ringschluß zum Fluoren deckt sich mit den Erfahrungen bei der PSCHORRSchen Phenanthrensynthese und bei analogen Cyclisierungen zu Phenanthridonen, Fluorenonen und Dibenzofuranen⁶⁾. Auf die Problematik der geringen Substituenteneffekte bei der intramolekularen Arylierung wurde bereits eingegangen⁵⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclisierung von IIa

2-Amino-diphenylmethan (Ia): 23.0 g *2-Amino-benzophenon*⁷⁾ (117 mMol) wurden in 170 ccm Diäthylenglykol und 23 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* (ca. 370 mMol) 8 Stdn. rückfließend gekocht, nach Erkalten mit 35 g gepulv. KOH versetzt und je 2 Stdn. am Luftkühler auf 200 bzw. 220° (Badtemp.) erhitzt. Wir gossen auf Eis, nahmen in Benzol auf und befreiten nach Waschen und Trocknen vom Lösungsmittel. Bei 184–185°/20 Torr gingen 15.0 g des *Amins Ia* (70%) über, das beim mehrtäg. Aufbewahren kristallisierte; Schmp. 52–54° (Lit.-Schmp.⁸⁾: 52°).

Versuch I: 2.20 g *Ia-Hydrochlorid* (10.0 mMol) wurden in 60 ccm Wasser und 9 ccm konz. Schwefelsäure suspendiert und bei 0° innerhalb 1 Stde. mit 1.38 g *Natriumnitrit* (20 mMol) in 30 ccm Wasser unter Rühren versetzt; nach Zugabe von 1.2 g Harnstoff wurde von 0.1 g Ungelöstem abgesaugt. Nach 3 Min. Erwärmen im siedenden Wasserbad war die Stickstoffabgabe der Diazolösung beendet. Das dunkle Öl wurde in Benzol aufgenommen, der Extrakt mit 2*n* NaOH ausgezogen. Die Destillation des Neutralanteils aus dem Mikrokölbchen unter 0.001 Torr ergab bei 100–140° (Badtemp.) 0.46 g A und bei 170–220° 0.47 g Öl B. A wurde in 4 ccm Methanol aufgenommen; beim Erkalten und weiteren Einengen kristallisierten 111 mg reines farbl. *Fluoren* mit Schmp. 113–114°. Der in Benzol aufgenommene Rückstand der Mutterlauge lieferte mit 2,4,7-*Trinitro-fluoren* noch 60 mg orangefarbene, bei 177–178° schmelzende Nadeln der *Molekülverbindung* mit Fluoren (Lit.-Schmp.⁹⁾: 179–179.4°), womit sich die Ausb. an Va auf 8.3% erhöhte. Die Mutterlauge enthielt *Diphenylmethan*.

Aus der methanol. Lösung von B kamen 146 mg farbl. Nadeln mit Schmp. 82–83°, die wir als 2,2'-*Dibenzyl-diphenylsulfat* (VIa) ansprechen; Ausb. 7.1%.

$C_{26}H_{22}O_4S$ (430.5) Ber. C 72.53 H 5.16 S 7.45

Gef. C 72.67 H 5.28 S 7.22 Mol.-Gew. 411, 420 (RAST, Campher)

Das IR-Spektrum von VIa weist keine Hydroxylbande auf. Zwei sehr starke Banden bei 1152 und 1406/cm schreiben wir dem kovalenten Sulfat-System zu, für das nach COLTHUP¹⁰⁾ Bereiche von 1150–1230/cm und 1350–1440/cm typisch sein sollen.

Aus dem alkalischen Auszug wurde das saure Produkt mit HCl abgeschieden und über die benzol. Lösung isoliert. 325 mg bei 90–110°/0.001 Torr erhaltenes Destillat erstarrte und zeigte Schmp. 50–52°; nach Umlösen aus Benzin farbl. Polyeder des bei 53–54° schmelzenden *o-Hydroxy-diphenylmethans* (IIIa) (Lit.-Schmp.¹¹⁾: 52°).

Mol.-Gew. Ber. 184 Gef. 185 (osmometr., Benzol)

6) Übersicht: D. F. DE TAR, *Org. Reactions* **9**, 409 [1957].

7) H. J. SCHEIFELE und D. F. DE TAR, *Org. Syntheses* **32**, 8 [1952].

8) C. L. HEWETT, L. J. LERMIT, H. T. OPENSHAW, A. R. TODD, A. H. WILLIAMS und F. N. WOODWARD, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 292.

9) M. ORCHIN und E. O. WOOLFOLK, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1727 [1946].

10) Zit. nach L. J. BELLAMY, *Ultrarotspektren und chemische Konstitution*, S. 272, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

11) L. CLAISEN, *Liebigs Ann. Chem.* **442**, 210, 239 [1925].

Versuch 2: Bei der Diazotierung von 10.0 mMol *Ia* in 3.5 *n* H₂SO₄ blieben 15% Amin-sulfat ungelöst. Beim Schütteln mit 2 g *Kupferschliff* bei 55° war nach 10 Min. der Kupplungstest negativ; 208 ccm Stickstoff entsprachen 98%. Aus dem bei 110°/0.001 Torr übergehenden Neutralanteil (Aufarbeitung wie oben) wurde kein Fluoren erhalten; das Destillat, 0.26 g farbl. Öl, erstarrte im Kühlschrank und zeigte Schmp. 16–19°. Es handelt sich um 18% rohes *Diphenylmethan* (IVa). Eine bei 110–140°/0.001 Torr destillierende Fraktion gab aus Methanol 6 mg *Fluoren* mit Schmp. 113–114°. Als hochsiedender Neutralanteil (170–220°/0.001 Torr) fielen 0.24 g rotes Öl an; beim Digerieren mit Methanol blieben 34 mg 2.2'-*Dibenzyl-azobenzol* (VIIa) (2.2%) zurück: Orangerote Nadeln mit Schmp. 114–114.5° (Lit.-Schmp.³⁾: 114° und 122°) aus Chloroform/Methanol.

Cyclisierung von IIb

2-Amino-4'-methyl-diphenylmethan (Ib): Die wie oben ausgeführte WOLFF-KISHNER-Reduktion des 2-Amino-4'-methyl-benzophenons⁷⁾ ergab 19.1 g (76%) rohes Amin mit Sdp.₁₂ 182–184°; nach Umlösen aus Methanol Schmp. 64–65° (Lit.-Schmp.⁸⁾: 66°). *N-Acetyl-Derivat*: Farbl., bei 170–171° schmelzende Nadeln aus Methanol (Lit.-Schmp.⁸⁾: 171°).

Versuch 5: 10.0 mMol *Ib* wurden wie oben in 3 *n* H₂SO₄ diazotiert; kurzes Erhitzen auf 100° brachte das Diazoniumsalz zum Zerfall. Die übliche Aufarbeitung ergab bei 100–140°/0.001 Torr 0.61 g Neutraldestillat, daraus mit Methanol 61 mg farbl. Blättchen des 3-Methyl-fluorens (Vb) mit Schmp. 88–89° (Lit.-Schmp.¹²⁾: 88°); Reinausb. 3.4%.

C₁₄H₁₂ (180.2). Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.37 H 6.87

2.4.7-Trinitro-fluorenonat: Orangefarbene Nadeln aus Benzol/Methanol mit Schmp. 156 bis 157°. Der Rückstand der Mutterlauge wurde erneut destilliert; in dem Öl vermutet wir vornehmlich IVb.

Der bei 200–240°/0.001 Torr übergehende Neutralanteil (0.41 g) kristallisierte nicht. Die Gegenwart von 2.2'-Bis-[*p*-methyl-benzyl]-diphenylsulfat (VIb) wurde durch die Hydrolyse mit siedender methanol. 1.5 *n* NaOH zu IIIb nahegelegt.

Der über den alkalischen Auszug isolierte Phenolanteil wurde destilliert: 0.23 g mit Schmp. 43–45°. Nach Umlösen aus Petroläther schmolzen die farbl. Nadeln des 2-Hydroxy-4'-methyl-diphenylmethans (IIIb) bei 48–49°.

C₁₄H₁₄O (198.3) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 84.59 H 7.19

Phenylurethan von IIIb: Schmp. 106–107° (Benzol/Petroläther).

Versuch 6: Nach dem Zerfall des Diazoniumsalzes *Ib* in 3 *n* H₂SO₄ in Gegenwart von Kupfer bei 20° wurde wie üblich aufgearbeitet. Bei der Chromatographie des Neutralanteils an Aluminiumoxyd wanderte eine rote Zone mit der Lösungsmittelfront. Sie wurde getrennt aufgefangen und gab 123 mg Rohprodukt; aus Benzol/Petroläther kristallisierten die orangefarbenen Drusen des 2.2'-Bis-[*p*-methyl-benzyl]-azobenzols (VIIb) mit Schmp. 134–135°.

C₂₈H₂₆N₂ (390.5) Ber. C 86.12 H 6.71 Gef. C 86.63 H 7.00

Cyclisierung von IIc

2-Amino-4'-methoxy-diphenylmethan (Ic): 11.6 g 2-Amino-4'-methoxy-benzophenon¹³⁾ wurden in 80 ccm Diäthylenglykol mit 9.3 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat 4 Stdn. im 155°- und 2 Stdn. im 200°-Bad erhitzt. Nach Erkalten und Zugabe von 9.0 g gepulv. KOH erwärmte man langsam auf 180–190° und hielt diese Temp. 3 Stdn.; die N₂-Entbindung erfolgte bei 130 bis 160°. Die übliche Aufarbeitung führte in 56-proz. Ausb. zu den farbl. Nadeln des *Amins Ic*

¹²⁾ D. VORLÄNDER und A. PRITZSCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1793 [1913].

¹³⁾ F. ULLMANN und H. BLEIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4273 [1902].

mit Schmp. 55–56° (Methanol) und Sdp._{0.05} 142–145°. *Hydrochlorid*, Schmp. 202–203° (Zers.). Das *2-Acetamino-4'-methoxy-diphenylmethan* kam aus Methanol in farbl. Nadeln mit Schmp. 134–135°.

C₁₆H₁₇NO₂ (255.3) Ber. C 75.27 H 6.71 Gef. C 75.38 H 6.59

N-Benzoyl-Derivat, Schmp. 135–136° (Methanol).

Nach dem Ausziehen mit Benzol neutralisierten wir die wäßr.-alkalische Phase mit HCl bis pH 7 und saugten 2.64 g *2-Amino-4'-hydroxy-diphenylmethan* (26%) ab, das aus Methanol in bei 120–121° schmelzenden Nadelbüscheln kristallisierte.

C₁₃H₁₃NO (199.2) Ber. C 78.37 H 6.58 Gef. C 78.54 H 6.58

Die alkalilösliche *N-Acetyl-Verbindung* schmolz bei 174–175°. Erhitzte man bei der WOLFF-KISHNER-Reduktion auf 220°, so wurde nur das Entmethylierungsprodukt gefaßt.

Versuch 8: 2.13 g *Ic* (10.0 mMol) wurden wie *Ia* bei 0° diazotiert und von 3% ungelöstem Aminsulfat abgesaugt. Nach 20stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. war der Kupplungstest negativ. Bei 100–160°/0.001 Torr wurden 0.46 g Neutralanteil aus dem Mikrokölbchen übergetrieben. Aus Methanol kamen 111 mg *3-Methoxy-fluoren* (Vc) mit Schmp. 81–82° (Lit.-Schmp.¹⁴⁾: 82–83°). Aus der Mutterlauge ließen sich mit *2.4.7-Trinitro-fluorenon* noch 20 mg *Molekülverbindung* erhalten: Orangefarbene, verfilzte Nadeln mit Schmp. 140–141° (Benzol). Ausb. an Vc: 6.2%.

In 0.53 g Neutralanteil mit Sdp._{0.001} 230–270° vermuten wir *2.2'-Bis-[p-methoxy-benzyl]-diphenylsulfat* (VIc); das Öl kristallisierte jedoch nicht. Auch hier lieferte die alkalische Hydrolyse das zugehörige IIIc.

Bei 100–140°/0.001 Torr gingen 0.51 g Phenolanteil über, die kristallin erstarrten und Schmp. 78–80° aufwiesen (25%). Umlösen aus Benzin erhöhte den Schmp. der farbl. Nadeln des *2-Hydroxy-4'-methoxy-diphenylmethans* (IIIc) auf 81–82°.

C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.58 Gef. C 78.66 H 6.67

Das mit sied. Phenylisocyanat erhaltene *Phenylurethan* schmolz bei 109–111°.

Versuch 9: In Gegenwart von Kupfer war der Zerfall von *Iic* in 3.5*n* H₂SO₄ schon nach 2 Stdn. bei Raumtemp. abgeschlossen. Aus dem Neutralanteil ließ sich Vc nicht fassen. Über die Aluminiumoxyd-Säule gewannen wir 5–6% rohes *2.2'-Bis-[p-methoxy-benzyl]-azobenzol* (VIIc). Aus Methylenchlorid/Methanol orangerote Nadeln mit Schmp. 163–164°.

Cyclisierung von *IId*

2-Amino-4'-chlor-benzophenon: Die Suspension von 87.3 g *N-Toluolsulfonyl-anthranilsäure*⁷⁾ (0.30 Mol) in 750 ccm reinem *Chlorbenzol* wurde bei 60° unter Rühren mit 73 g *Phosphor-pentachlorid* (0.35 Mol) erwärmt, wobei innerhalb von 30 Min. Lösung erfolgte. Bei 25–30° rührte man 180 g *Aluminiumchlorid* ein, erhitzte innerhalb von 60 Min. auf 140° und hielt 3 Stdn. bei dieser Badtemperatur. Nach Hydrolyse mit 300 g Eis und 30 ccm konz. Salzsäure wurde das Chlorbenzol i. Vak. mit Wasserdampf abgeblasen; den mit 2*n* HCl, 5-proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschenen, gut abgepreßten Rückstand lösten wir in 550 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzten 20 Min. auf 100°. Die auf 1.2 kg Eis gegossene Lösung wurde bei 35° mit 30 g Kohlepulver geschüttelt, filtriert, mit 3 kg Eis und dann mit 1.65 l konz. NH₃ versetzt. Umlösen von 33 g Rohbase aus 250 ccm Methanol und Einengen lieferte 25.0 g reines *Aminoketon* (36%) in derben, schwefelgelben Spießen mit Schmp. 102 bis

¹⁴⁾ W. J. P. NEJSH, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 207 [1950].

103°. I. TANASESCU und A. SILBERG¹⁵⁾ bereiteten die Verbindung über 3-[*p*-Chlor-phenyl]-anthranil und gaben Schmp. 120° an.

$C_{13}H_{10}ClNO$ (231.7) Ber. C 67.39 H 4.35 Gef. C 67.70 H 4.43

Hydrochlorid, farbl. Prismen mit Schmp. 177–180° (Zers.); *N-Acetyl-Derivat*, Schmp. 131–132.5° (Methanol); *N-Benzoyl-Derivat*, Schmp. 138–139° (Methanol); *2,4-Dinitro-phenylhydrazon*, dunkelrote Nadeln mit Schmp. 260–261° (Xylol).

2-Amino-4'-chlor-diphenylmethan (Id): Die WOLFF-KISHNER-Reduktion, mit 21.3 g *Amino-keton*, 30 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* und 30 g KOH in 200 ccm Diäthylenglykol durch 3 stdg. Erhitzen auf 200° ausgeführt, ergab 15.9 g öliges *Amin Id* (80%) mit Sdp._{0.005} 117–118° und n_D^{20} 1.6195. Mit konz. Salzsäure in Methanol wurde das bei 192–193° schmelzende *Id-Hydrochlorid* bereitet. Die farbl. seidigen Nadeln der *N-Acetyl-Verbindung* kamen aus Methanol mit Schmp. 204–205°.

$C_{15}H_{14}ClNO$ (259.7) Ber. C 69.36 H 5.43 N 5.40 Gef. C 69.53 H 5.31 N 5.18

N-Benzoyl-Derivat, Schmp. 151–152° (Methanol).

Versuch 11: 9.1 mMol des *Diazoniumsalzes Id* wurden in 100 ccm 3.5 *n* H₂SO₄ durch mehrstdg. Erwärmen auf 60° zum Zerfall gebracht. 0.88 g Neutraldestillat (100–140°/0.001 Torr) ergaben aus Methanol nur 85 mg farbl. Blättchen des 3-*Chlor-fluorens* (Vd) mit Schmp. 94.5–95.5°.

$C_{13}H_9Cl$ (200.7) Ber. C 77.82 H 4.52 Gef. C 78.04 H 4.53

Der gelbe 2.4.7-*Trinitrofluorenon-Komplex* schmolz bei 149.5–150° (Benzol). Das in der Neutralfraktion mit Sdp._{0.001} 200–250° wohl vorhandene *VId* zeigte keine Kristallisationsneigung.

Wir isolierten 15% 2-*Hydroxy-4'-chlor-diphenylmethan* (IIId), das aus Benzin in verfilzten Nadeln mit Schmp. 62–62.5° kam.

$C_{13}H_{11}ClO$ (218.7) Ber. C 71.40 H 5.07 Gef. C 71.50 H 4.99

Phenylurethan, Schmp. 122–123° (Benzol/Petroläther).

Versuch 12: Die Chromatographie an Aluminiumoxyd aus Benzol ermöglichte auch hier die Isolierung der Azo-Verbindung: Das 2.2'-*Bis-[p-chlor-benzyl]-azobenzol* (VIIId) kristallisierte aus Methylenchlorid/Benzin in orangefarbenen Nadelchen mit Schmp. 133–134°.

$C_{26}H_{20}Cl_2N_2$ (431.4) Ber. C 72.39 H 4.67 N 6.51 Gef. C 71.91 H 4.52 N 6.28

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 3, 2383 [1936].