

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Genf.

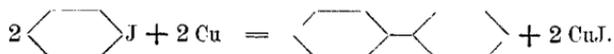
(Eingelaufen am 16. Januar 1904.)

Ueber symmetrische Biphenylderivate;

von *Fritz Ullmann*,

unter Mitwirkung von *Gustav M. Meyer*¹⁾, *Oscar Loewenthal*²⁾
und *Emilio Gilli*³⁾.

Erhitzt man Jodbenzol mit Kupfer, so beobachtet man, dass das Metall nach einiger Zeit seinen Glanz verloren hat und dass das Reactionsproduct fast reines Biphenyl darstellt,



Die ausserordentlich glatt verlaufende Reaction ist allgemeiner Anwendung fähig.

Wie unsere systematisch ausgeführten Untersuchungen gezeigt haben, gelingt diese Synthese auch mit den verschiedenartigsten Substitutionsproducten des Jodbenzols.

Die Einwirkungstemperatur des Kupfers auf das Jodderivat liegt gewöhnlich bei 210—220°. Bei allen Jodbenzolabkömmlingen, die über 220° sieden, kann die Umsetzung durch kurzes Erhitzen der Componenten in offenen Gefässen vorgenommen werden. Bei niedriger siedenden Substanzen, wie z. B. Jodbenzol, wird die Condensation in Einschlussröhren ausgeführt.

Das zu unseren Versuchen nöthige Kupfer ist *Naturkupfer C*, das von der Firma Bernh. Ullmann & Cie. in Fürth (Bayern) fabricirt wird. Dieses ausserordentlich feine

¹⁾ Gustav M. Meyer, Action des métaux sur des dérivés iodés aromatiques. Thèse, Genève 1902.

²⁾ Oscar Loewenthal, Ueber Biphenylderivate. Eingereicht als Dissertation an der Universität Zürich.

³⁾ Emilio Gilli, Recherches dans la série du biphenyle. Thèse, Genève 1902.

Pulver wird bekanntlich durch Zerstampfen von dünnster Kupferfolie gewonnen. Das so dargestellte Kupfer besitzt verschiedene Feinheit und nach zahlreichen Versuchen konnten wir uns überzeugen, dass das feinste Pulver am raschesten mit den Halogenverbindungen in Reaction tritt und die besten Ausbeuten an Biphenylderivaten liefert.

Die Einwirkung von Kupfer auf die Jodderivate verläuft immer ohne Bildung harziger Nebenproducte und liefert meistens in sehr befriedigender Ausbeute ausschliesslich symmetrische Biphenylderivate.

Diese Synthese unterscheidet sich also vortheilhaft von der Fittig'schen Methode, die bekanntlich nur beschränkter Anwendung fähig ist, bei der man das Auftreten von Nebenreactionen nicht verhindern kann und die gewöhnlich höchst unbefriedigende Ausbeuten⁴⁾ liefert.

Zur besseren Uebersicht ist das experimentelle Material in verschiedene, in sich abgeschlossene Kapitel eingetheilt und zwar:

- I. Kohlenwasserstoffe.
- II. Halogenderivate.
- III. Nitroderivate.
- IV. Sulfonsäurederivate.
- V. Aminoderivate.
- VI. Oxyderivate.
- VII. Carbonsäurederivate.
- VIII. Aldehydderivate.
- IX. Ketonderivate.
- X. Chinolinderivate.
- XI. Azoderivate.

Wir versuchten ferner, das Kupfer in dieser Synthese durch andere Metalle zu ersetzen und prüften Magnesium, Zink, Eisen und Silber in dieser Richtung, jedoch ohne irgendwelche günstige Resultate dabei zu erzielen.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 113 (1896).

Magnesium und allem Anschein nach auch Zink, liefern beim Erhitzen mit p-Jodtoluol eine metallorganische Verbindung. Aus der Magnesiumverbindung liess sich beim Zersetzen mit Wasser eine kleine Menge Toluol und Bitolyl gewinnen.

Fein verteiltes Eisenpulver reagirt mit Jodtoluol erst bei 250° und liefert in höchst geringer Ausbeute Bitolyl.

Fein vertheiltes Silber tritt theilweise bei der gleichen Temperatur mit dem Jodtoluol in Reaction. Es konnte jedoch nur Toluol neben viel unverändertem Jodtoluol aus der Reactionsmasse gewonnen werden.

Experimenteller Theil.

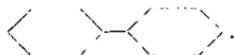
I. Kohlenwasserstoffe.

(*G. M. Meyer.*)

Wir haben in diesem Abschnitte die Einwirkung von Kupfer auf Jodbenzol, die drei isomeren Jodtoluole, verschiedene Jodxylole, die beiden Jodtrimethylbenzole, auf Jodnaphtalin und p-Jodbiphenyl eingehend untersucht. In allen Fällen erhielten wir in meist befriedigender Ausbeute die entsprechenden Biphenyl-derivate.

Am schönsten ist der Unterschied zwischen der Fittigschen und unserer Synthese bei der Herstellung des Biphenyls zu beobachten. Bei Verwendung von p-Brombenzol und Natrium konnten nach langwieriger Reinigung 5 pC. der theoretischen Menge Biphenyl gewonnen werden, während aus Jodbiphenyl und Kupfer sofort der reine Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 82 pC. gewonnen wird.

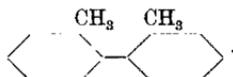
Biphenyl,



Die Einwirkung von Kupfer auf Jodbenzol findet nicht unter gewöhnlichem Druck statt, da der Siedepunkt des Jodbenzols unterhalb 220° liegt.

Erhitzt man aber 20 g Jodbenzol mit 20 g Kupfer während drei Stunden im Einschlussrohre auf 230° , so ist der Rohrinhalt nach dem Erkalten fest und das Kupfer hat seinen Glanz völlig verloren. Man zieht hierauf das Reactionsproduct mit Aether aus; nach dem Abdestilliren desselben hinterbleiben 10 g eines röthlich gefärbten Oels, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Destillation gereinigt wird. Wir bekamen hierbei 9 g Biphenyl, die zwischen 250 — 255° übergangen und bei 68° schmolzen. Durch einmalige Krystallisation aus Alkohol erhält man schneeweisse Blättchen vom Schmelzpunkt $70,5^{\circ}$, die in allen Eigenschaften mit dem auf andere Weise gewonnenen Biphenyl übereinstimmen. Die Ausbeute an Biphenyl betrug 82 pC. der theoretisch möglichen.

2,2'-Dimethylbiphenyl,



Ueber diese Verbindung finden sich verschiedene widersprechende Angaben in der Literatur vor. Zuerst hat Fittig⁵⁾ die Einwirkung von Natrium auf flüssiges o-Bromtoluol studirt und hierbei ein bei 272° siedendes Product erhalten. Zinke⁶⁾ und Louguinine⁷⁾ wiederholten die Versuche, letzterer mit besonders gereinigtem Bromtoluol und es wurde hierbei in sehr geringer Ausbeute ein zwischen 277 — 282° siedendes Bitolyl erhalten. Jedoch können alle diese Producte nicht rein gewesen sein, da das hierzu nöthige o-Bromtoluol durch Bromirung von Toluol erhalten wurde und sicher noch von der isomeren p-Verbindung einen gewissen Procentsatz enthielt. Jacobson⁸⁾ stellte ein 2,2'-Bitolyl durch Elimination der Aminogruppen aus dem 2,2'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl her. Er beschreibt es als eine zwischen 245 — 260° siedende Flüssigkeit. Dieser Siede-

⁵⁾ Diese Annalen **138**, 178 (1867).

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 390 (1871).

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 514 (1871).

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2555 (1895).

punkt ist der einzige, der annähernd richtig ist, indem das von uns aus reinem o-Jodtoluol gewonnene o-Ditolylyl bei 17,8° schmilzt und bei 258° siedet. Alle anderen Literaturangaben beziehen sich auf unreine, oder was noch wahrscheinlicher ist, isomere Verbindungen.

Das zu unseren Versuchen nötige o-Jodtoluol wurde durch Zersetzung der Lösung von o-Tolyldiazoniumsulfat mit Jodkalium gewonnen. Es siedet scharf bei 207° unter 726 mm Druck. Kekulé⁹⁾ giebt 211° und A. Edinger und P. Goldberg¹⁰⁾ den sicher unrichtigen Siedepunkt von 202°.

Auch die Umsetzung des o-Jodtoluols mit Kupfer muss unter Druck vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Theile o-Jodtoluol und Kupfer (je 18 g) im Einschlussrohre während drei Stunden auf 230° erhitzt. Im Rohre ist nach dem Erkalten kein Druck bemerkbar. Die halbsteife Reaktionsmasse wird durch Auflösen in Aether vom Kupferjodür getrennt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende ölige, angenehm riechende Rückstand siedet zwischen 245° und 260° uncorrigirt und wird beim starken Abkühlen fest. Wir erhielten 5,1 g, die einer Ausbeute von 63 pC. der Theorie entsprechen. Wir haben diese Darstellung des öfteren wiederholt und das so gewonnene rohe o-Bitolylyl nochmals fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 257° und 259° übergang. Diese Fraction wurde in Alkohol gelöst und die Lösung abgekühlt. Hierbei schieden sich schöne Krystalle aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 17,8° schmelzen. Sie siedeten bei 258° unter einem Druck von 737,6 mm. Sie sind geruchlos und lösen sich gut in Alkohol, Aether und Benzol auf.

0,1637 g gaben 0,5520 CO₂ und 0,1124 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₄	
C	92,30	91,99
H	7,60	7,65

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1007 (1874).

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2878 (1900).

Bei der Oxydation des 2,2'-Dimethylbiphenyls mit Kaliumpermanganat wurde ausschliesslich die bei 228° schmelzende Diphensäure erhalten.

3,3'-Dimethylbiphenyl,



Die Umsetzung des bei 211° und 734 mm Druck siedenden 3-Jodtoluols¹¹⁾ mit Kupfer gab uns keine sehr guten Ausbeuten, da wir die Reaction in offenen Gefässen vornahmen und ein Theil Jodtoluol unangegriffen blieb. Das gewonnene m-Bitolyl ist identisch mit der von Schultz¹²⁾ und Stolle¹³⁾ aus o-Tolidin dargestellten Substanz.

Trägt man in 15 g auf 205—208° erhitztes m-Jodtoluol nach und nach 15 g Kupferpulver ein unter fortwährendem Rühren mit dem Thermometer, so beobachtet man, dass das Kupfer seinen Glanz verliert und die Temperatur steigt. Man erhitzt nun langsam bis 240° und lässt nach beendigter Umsetzung die Schmelze erkalten. Das Condensationsproduct wird mit Aether extrahirt und der nach dem Abdestilliren desselben verbleibende Rückstand fractionirt. Die Hauptmenge, 2,1 g (35 pC. der Theorie), geht bei 283° unter einem Druck von 718 mm scharf über. Sie bildet ein farbloses, mit Alkohol, Aether und Benzol mischbares Oel.

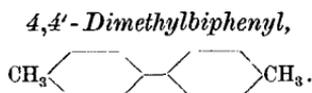
0,1300 g gaben 0,4384 CO₂ und 0,0866 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄	Gefunden
C	92,30	92,16
H	7,60	7,45

¹¹⁾ Beilstein und Kuhlberg geben 204° an; diese Annalen **158**, 387 (1871).

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 468 (1884).

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1096 (1888).



Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Zinke¹⁴⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol erhalten. Später wiederholte Weiler¹⁵⁾ diese Reaction mit grossen Mengen reinem o-Jod- und o-Bromtoluol und erhielt schliesslich 11,4 pC. reines Bitolyl. Die Umsetzung verläuft nach unserer Methode viel besser, denn wir erhielten 54 pC. reines Bitolyl. Das p-Jodtoluol wurde aus 25 g p-Toluidin, 25 g concentrirter Schwefelsäure, 400 g Eis, 17,4 g Natriumnitrit und 55 g Jodkalium gewonnen.

Wir bemerkten keinen Unterschied in der Ausbeute, als wir die Zersetzung der Diazoniumlösung mit kalter oder warmer Jodkaliumlösung vornahmen. Die Ausbeuten schwankten zwischen 75 und 80 pC. der theoretisch möglichen.

Der Siedepunkt des p-Jodtoluols liegt bei 213,5^o und 733 mm Druck, der Schmelzpunkt bei 35^o. Koerner¹⁶⁾ giebt den Siedepunkt zu 211,5^o an.

In 20 g geschmolzenes p-Jodtoluol werden bei circa 210^o 20 g Kupferpulver langsam unter Rühren hinzugefügt und allmählich die Temperatur auf 260^o gesteigert. Man muss die Operation derart leiten, dass kein Jodtoluol entweicht. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze wird fein gepulvert und wiederholt mit siedendem Alkohol ausgekocht. Die vereinigten, filtrirten, alkoholischen Auszüge werden concentrirt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich 4,6 g reines, bei 122^o schmelzendes Bitolyl in schönen Krystallblättchen aus. Dasselbe löst sich gut in Aether und Benzol und stimmt mit dem auf andere Weise gewonnenen Bitolyl überein. Sein Siedepunkt liegt bei 295^o unter einem Druck von 760 mm.

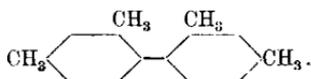
¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 396 (1871).

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 113 (1896).

¹⁶⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868. 327.

Ueber die verschiedenen Bixylyle liegen nur sehr spärliche Literaturangaben vor. Fittig¹⁷⁾ hat bei der Einwirkung von Natrium auf Bromxylyl ein bei 290—295° siedendes Bixylyl erhalten und Oliveri¹⁸⁾ hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylyl ein bei 293—297° siedender Kohlenwasserstoff entsteht. Endlich hat O. Jacobson¹⁹⁾ durch Destillation von Quecksilberxylyl eine bei 125° schmelzende Substanz erhalten. Keine dieser angeführten Verbindungen ist aber reines Bixylyl.

2,2'-4,4'-Tetramethylbiphenyl,



Als Ausgangsmaterial diente reines m-Xylidin, das in 1-Jod-2,4-dimethylbenzol verwandelt wurde. Dasselbe siedet bei 230° unter einem Druck von 742 mm. (Hammerich²⁰⁾ giebt 232° an.)

Behufs Ueberführung in Bixylyl werden 40 g Jodxylyl in einem kleinen Ballon im Metallbade auf 228—230° erhitzt und in kleinen Portionen die gleiche Menge Kupfer hinzugefügt. Die anfangs dünnflüssige Masse wird dickflüssiger und man steigert die Temperatur langsam auf 260° und erhält die Schmelze hierbei während 20—25 Minuten. Das mittelst Aether ausgezogene Reactionsproduct destillirt vollständig zwischen 265° und 300° über. Beim Abkühlen scheiden sich 16 g (86 pC. der Theorie) einer festen krystallinischen Verbindung aus, die durch scharfes Absaugen von den sie begleitenden öligen Bestandtheilen getrennt werden. Zu ihrer völligen Reinigung werden sie nochmals destillirt. Die Substanz geht jetzt fast vollständig zwischen 280° und 290° über und zwar siedet der

¹⁷⁾ Diese Annalen **147**, 38 (1868).

¹⁸⁾ Gazz. chim. ital. **12**, 158 (1882).

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2112 (1881).

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1634 (1890).

grösste Theil bei 288° und wird beim Erkalten sofort fest. Der Schmelzpunkt liegt bei 36°.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das 2,2',4,4'-Bixylol in schönen, grossen, wohlausgebildeten Krystallen, die bei 41° schmelzen und bei 288° unter einem Druck von 722 mm scharf siedeln. Sie sind leicht löslich in Aether, Benzol und warmem Alkohol.

0,1413 g gaben 0,4725 CO₂ und 0,1100 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₈	
C	91,35	91,10
H	8,65	8,70

Herr S. Jerschoff hatte die Güte die Krystalle zu messen. Wir danken ihm auch an dieser Stelle bestens dafür.

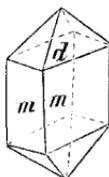


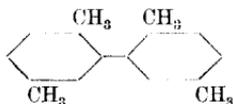
Fig. I.

Krystallsystem: Orthorhombisch.

Combination von Prisma $m = (110)$ mit Pyramide $d = (111)$.

$a : b : c = 0,64075 : 1 : 0,50192$.

2,2'-5,5'-Tetramethylbiphenyl,



Wir stellten uns zuerst das unbekannte 1-Jod-2,5-dimethylbenzol aus reinstem p-Xylidin her. Zu diesem Zwecke wurden 20 g p-Xylidin in 170 g zehnpromcentiger Schwefelsäure gelöst, bei 0° mit einer wässrigen Lösung von 12 g Natriumnitrit diazotirt und die Diazoniumlösung mit einer Lösung von 42 g Jodkalium zersetzt. Das gebildete Jodxylole wurde hierauf mit Dampf abgeblasen, mit Natronlauge gewaschen und getrocknet.

Es bildete frisch destillirt eine farblose Flüssigkeit, die bei 230° unter 722 mm Druck scharf siedet. Ihr specifisches Gewicht ist 1,5988 bei 17°.

0,2582 g gaben 0,2533 g AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	C_8H_9J	
J	54,72	54,23

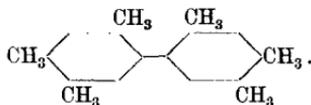
Klages und Liecke²¹⁾ fanden fast denselben Siedepunkt wie wir, nämlich 229°, während Edinger und Goldberg²²⁾ 217° angeben.

Aus 15 g dieses Jodxylols und 15 g Kupfer erhielten wir nach der bei der isomeren Verbindung angegebenen Methode 6 g rohes Bixylyl an Stelle von 6,7 g, die der theoretisch zu erwartenden Menge entsprechen. Aus den zwischen 265° und 300° siedenden Antheilen schieden sich beim starken Abkühlen Krystalle (3,1 g) aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Man gewinnt auf diese Weise farblose, bei 50° schmelzende Krystalle von *2,2'-5,5'-Bixylyl*, die leicht in Aether und Benzol sich auflösen und bei 284° unter 732 mm Druck siedend.

0,1218 g gaben 0,4083 CO₂ und 0,0925 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{18}$	
C	91,35	91,45
H	8,65	8,54

2,2'-4,4'-5,5'-Hexamethylbiphenyl,



Das aus 10 g Pseudocumidin dargestellte Jodpseudocumul (7 g) schmilzt genau nach den Angaben von Kürzel²³⁾ bei 37° und siedet bei 258° unter einem Druck von 730 mm.

²¹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **61**, 325 (1900).

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2881 (1900).

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1586 (1889).

Es wurden wie gewöhnlich 6 g 1-Jod-2,4,5-trimethylbenzol mit der gleichen Menge Kupfer auf 230° erhitzt und die Reaction bei 250° zu Ende geführt.

Durch Extrahiren mit Aether und darauffolgende Destillation konnte aus der zwischen 270° und 325° übergehenden Fraction beim starken Abkühlen eine krystallinische Ausscheidung gewonnen werden. Dieselbe lieferte, durch Krystallisation aus Alkohol, 1,5 g reines Hexamethylbiphenyl, das einer Ausbeute von 50 pC. entspricht.

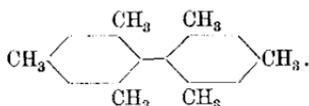
Dasselbe schmilzt bei 52° und kocht scharf bei 320° unter 738 mm Druck.

0,1784 g gaben 0,5917 g CO₂ und 0,1471 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₂	
C	90,76	90,47
H	9,24	9,22

Das 2,2'-4,4'-5,5'-Hexamethylbiphenyl bildet schöne glänzende Blättchen, die leicht in Benzol, wenig von Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden.

2,2'-4,4'-6,6'-Hexamethylbiphenyl,



Das zur Condensation nöthige Jod-2,4,6-trimethylbenzol wurde aus Mesidin nach der bekannten Methode gewonnen. Der Schmelzpunkt wurde bei 30,5° gefunden in Uebereinstimmung mit den Angaben von Töhl²⁴⁾. Die Ausbeute betrug 47 pC. der Theorie.

Die Herstellung von Dimesidin daraus hatte insofern ein gewisses Interesse, weil es nicht gelang, durch Einwirkung von Natrium auf Bromesitylen diesen Kohlenwasserstoff nach der Fittig'schen Synthese darzustellen. Jannasch und Weiler²⁵⁾

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1522 (1892).

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2523; **33**, 334.

erhielten nämlich bei ihren diesbezüglichen Versuchen die isomeren, höher siedenden Kohlenwasserstoffe, das s-Tetramethyldibenzyl und das Pentamethyldiphenylmethan.

Leider geht nun die Umsetzung von Jodmesitylen mit Kupfer nicht sehr glatt. Jedoch beobachteten wir auf keinen Fall das Auftreten der von Jannasch und Weiler erhaltenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffe. Wir erhielten vielmehr beim Erhitzen von 8 g Jodmesitylen mit 8 g Kupfer auf 260° bis 270° nach dem Ausziehen des Reactionsproductes mit Aether 4,7 g eines Oeles. Von demselben gingen bei der fractionirten Destillation

2,2 g	zwischen	250	und	270°
1,5 g	„	270	„	290°
0,5 g	„	290	„	295°

(uncorrigirt) über. Der geringe Rückstand zersetzte sich bei stärkerem Erhitzen.

Die erste Fraction enthielt viel unverändertes Jodmesitylen, die beiden anderen erstarrten krystallinisch. Durch Umlösen aus Alkohol erhielten wir schöne, durchsichtige, farblose Krystalle, die bei $100,5^{\circ}$ schmolzen. (0,5 g = 12,5 pC. der Theorie.)

0,1160 g gaben 0,3854 CO_2 und 0,0948 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}$	
C	90,76	90,63
H	9,24	9,13

Das Hexamethylbiphenyl schmilzt bei $100,5^{\circ}$ (corrigirt) und siedet bei 296° unter einem Druck von 735 mm. Es ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Der exacte Beweis, dass unserem Kohlenwasserstoff die angegebene Constitution zukommt, wäre erst durch die Darstellung von Derivaten noch zu liefern. Jedoch ist die von uns angegebene Formel sehr wahrscheinlich, da in allen bis jetzt untersuchten Fällen die Umsetzung mit Kupfer in normaler Weise verlief.

Herr Jerschoff theilte uns über die Verbindung das Folgende mit:

„Farblose, durchsichtige, monokline Krystalle.

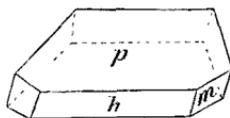


Fig. II.

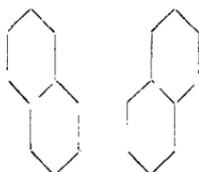
Beobachtete Flächen:

Prisma $m = (110)$; Orthopinakoid $h = (100)$; Pinakoide der Basis $p = (001)$. $\beta = 95^\circ 48'$.

$$a : b : c = 1,2892 : 1 : ?.$$

Der Parameter c ist nicht bestimmt, da keine Fläche vorhanden war, welche die Axe YZ schnitt.“

2,2'-Binaphtyl,



(E. Gilli.)

Dieser schöne Kohlenwasserstoff liess sich nicht nach der Fittig'schen Reaction aus β -Jodnaphtalin²⁶⁾ und Natrium erhalten, wohl aber, wenn man das Chlorderivat benutzt und eine kleine Menge Essigäther hinzufügt²⁷⁾. Des weiteren wurde er aus Naphtalin, Chloroform oder Antimonchlorid durch pyrogene Reactionen gewonnen. Jedoch entstehen hierbei immer Gemenge von den isomeren 1,1'- und 1,2'-Binaphtylen.

In vorzüglicher Ausbeute entsteht er aus β -Jodnaphtalin und Kupfer. Erhitzt man ein Gemenge von 7,5 g des ersteren mit 5 g Kupfer auf 230° , so beobachtet man, dass das Metall

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 804 (1881).

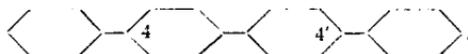
²⁷⁾ Journ. Chem. Soc. **65**, 879 (1894).

seinen Glanz verliert. Nachdem die Reaction durch stärkeres Erhitzen bis circa 260° zu Ende geführt worden ist, zieht man die erkaltete Schmelze mit siedendem Benzol aus. Beim Erkalten der eingeengten Lösung scheiden sich 2,5 g reines, bei 287° schmelzendes Binaphtyl aus. Die Ausbeute beträgt 67,5 pC. der Theorie und die so gewonnene Substanz besitzt alle Eigenschaften des nach anderen Methoden gewonnenen Productes.

0,1350 g gaben 0,4659 CO_2 und 0,0671 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$	
C	94,48	94,11
H	5,52	5,52

4,4' - Diphenylbiphenyl,

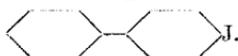


Dieser sehr schöne Kohlenwasserstoff bildet sich in ganz vorzüglicher Ausbeute beim Behandeln von p-Jodbiphenyl mit Kupfer. Das so dargestellte Diphenylbiphenyl ist identisch mit dem, bei der pyrogenen Biphenyldarstellung als Nebenproduct in kleineren Mengen auftretenden Benzerythren²⁸⁾. Durch die Freundlichkeit des Herrn Professor G. Schultz erhielten wir eine kleine Menge rohen Benzerythrens, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Das Product konnte durch Krystallisation aus siedendem Nitrobenzol leicht in völlig farblosen Blättchen erhalten werden, die scharf bei 319° schmelzen, während das von uns synthetisch aufgebaute Product den Schmelzpunkt von 320° zeigt. Den gleichen Kohlenwasserstoff haben vor einiger Zeit A. A. Noyes und R. M. Ellis²⁹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf p-Brombiphenyl erhalten, jedoch betrug hierbei die Ausbeute nur 5 pC. der Theorie.

²⁸⁾ Diese Annalen **203**, 134 (1880).

²⁹⁾ Amer. Journ. **17**, 621 (1895).

4-Jodbiphenyl,



Dieses Jodderivat wurde aus 4-Nitrobiphenyl gewonnen. Für die Herstellung desselben fanden wir die folgende Vorschrift am geeignetsten:

10 g Biphenyl werden in 15 ccm Eisessig gelöst und zur warmen Lösung ein Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und 15 ccm Eisessig hinzugefügt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich 9 g reines, bei 113° schmelzendes 4-Nitrobiphenyl aus.

Aus 15 g derart dargestelltem Nitroderivat wurden bei der Reduction mit Stannochlorid und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol das Zinndoppelsalz des Aminobiphenyls gewonnen, das bei der Zersetzung mit Natronlauge 11 g 4-Aminobiphenyl lieferte.

Für die Diazotirung werden 11 g Base in 60 ccm fünfprocentiger Salzsäure gelöst, die klare Flüssigkeit auf ein Gemisch von 25 ccm 37 procentiger Salzsäure und 100 g Eis unter Rühren langsam gegossen und mit einer wässrigen Lösung von 4,5 g Natriumnitrit diazotirt. Die klare Diazoniumlösung wird zu einer Lösung von 25 g Jodkalium in der gleichen Menge Wasser langsam hinzugefügt und nach beendigter Stickstoffentwicklung das ausgeschiedene p-Jodbiphenyl filtrirt, mit verdünnter Natronlauge behandelt und nach dem Trocknen destillirt. Die Hauptmenge geht gegen 320° unter schwacher Zersetzung über. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man farblose Krystalle, die bei 111° schmelzen (10 g). Dieselben lösen sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol; Benzol, Eisessig und Aether löst sie gut auf.

0,1553 g gaben 0,1298 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{10}J$	
J	45,35	45,16

Erhitzt man nun 4 g dieses 4-Jodbiphenyls mit der gleichen Menge Kupfer, so bemerkt man, dass gegen 250° das Kupfer

seinen Glanz verliert und die Schmelze dickflüssig wird. Durch kurzes Erhitzen auf 270° während ungefähr zehn Minuten führt man die Condensation zu Ende. Die erkaltete, harte Schmelze wird fein gepulvert und wiederholt mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten der etwas concentrirten Lösung scheiden sich kleine, farblose Blättchen aus, die bei 318° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1,8 g, das 82,5 pC. der theoretisch möglichen Menge entspricht. Der Schmelzpunkt steigt bei nochmaliger Krystallisation nur auf 320° .

0,1239 g gaben 0,4234 CO_2 und 0,0647 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$	
C	94,12	93,93
H	5,88	5,80

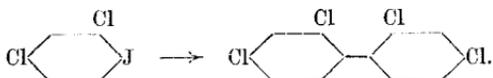
Das Diphenylbiphenyl bildet glänzende Blättchen, es schmilzt scharf bei 320° , ist schwer in heissem Benzol, aber fast gar nicht bei gewöhnlicher Temperatur darin löslich. Alkohol, Aether und Ligroin lösen die Substanz nicht. Siedendes Anilin und Nitrobenzol nehmen das Diphenylbiphenyl in reichlicher Menge auf, beim Erkalten scheidet es sich wieder völlig in schönen farblosen, glänzenden Blättchen aus.

Der Kohlenwasserstoff löst sich wie zu erwarten in englischer Schwefelsäure nicht und die Säure nimmt auch beim Behandeln damit keinerlei Färbung an. Auch beim Schütteln einer Benzollösung von Diphenylbiphenyl mit concentrirter Schwefelsäure bleibt letztere farblos. Die in der Literatur angegebenen Farbenreactionen des Benzerythrens mit Schwefelsäure sind auf unreinen Kohlenwasserstoff zurückzuführen.

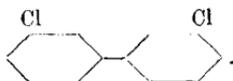
II. Halogenderivate.

Kupfer wirkt auf halogenirte (chlorirte) Jodbenzolderivate, soweit unsere Beobachtungen reichen, derart ein, dass unter ausschliesslicher Elimination von Jod die beiden Kerne unter Bildung der symmetrischen halogenirten Biphenyle sich vereinigen.

Aus 2,4-Dichlorjodbenzol entsteht z. B. das 2,2'-4,4'-Tetrachlorbiphenyl,



3,3'-Dichlorbiphenyl,



Die Condensation des m-Chlorjodbenzols mit Kupfer findet durch Erhitzen von je 35 g der Componenten auf 250° statt.

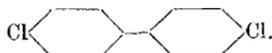
Unterwirft man den ätherischen Auszug des Reaction-productes der fractionirten Destillation, so steigt das Thermometer nach dem Verjagen des Aethers gleich auf 300° und zwischen 301° und 326° destilliren 12 g 3,3'-Dichlorbiphenyl über. Dieselben lieferten bei nochmaliger Destillation 11 g (67 pC.) der Theorie, die zwischen 322° und 324° übergingen.

Beim Abkühlen des Destillates erhält man farblose, grosse, durchsichtige Krystalle, die bei 23° schmelzen, unlöslich in Wasser sind und von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0,2390 g gaben 0,3124 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8Cl_2$	
Cl	31,83	32,32

4,4'-Dichlorbiphenyl,



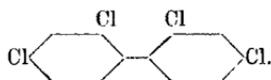
Die Umsetzung von p-Chlorjodbenzol mit Kupfer, die bei 200° beginnt und bei 250° zu Ende ist, liefert bessere Ausbeuten, als die soeben beschriebene isomere Verbindung. Aus je 7 g der Ausgangsmaterialien erhielten wir durch Ausziehen der Schmelze mit siedendem Alkohol 2,7 g reines p-Dichlorbiphenyl, was einer Ausbeute von 82 pC. der theoretisch möglichen Menge entspricht. Dasselbe schmilzt bei 148°, siedet

bei 315° und besitzt dieselben Eigenschaften wie das aus Benzidin⁸⁰⁾ dargestellte Dichlorbiphenyl.

0,2163 g gaben 0,2762 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8Cl_2$	
Cl	31,83	31,58

2,2'-4,4'-Tetrachlorbiphenyl,



Das zur Herstellung dieser Verbindung nöthige 2,4-Dichlor-1-jodbenzol wurde aus 2,4-Dichloranilin wie folgt gewonnen:

15 g Dichloranilin werden in einem Gemisch von 75 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser gelöst. Ferner löst man 10 g fein gepulvertes Natriumnitrit in 75 ccm vorstehender Schwefelsäure und fügt die Nitritlösung langsam zur schwefelsauren Lösung von Dichloranilin, unter Vermeidung von zu starker Temperaturerhöhung. Nach einigen Stunden ist die Diazotirung beendigt und man giesst die Diazoniumlösung auf Eis und die filtrirte Flüssigkeit langsam zu einer Lösung von 20 g Jodkalium in 40 ccm Wasser. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich das durch Jod dunkel gefärbte Dichlorjodbenzol aus. Dasselbe wird nach dem Abtreiben mit Dampf durch Behandeln mit Lauge gereinigt, vom Wasser getrennt, getrocknet und destillirt. Es siedet bei 262—263° constant über (10 g).

Diese 10 g wurden mit der gleichen Menge Kupfer erhitzt. Die Reaction beginnt bei 200° und ist bei 270° beendigt. Das Condensationsproduct wird mit Benzol aus der Schmelze extrahirt und der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand destillirt. Er geht fast vollständig zwischen 350° und 360° unter ganz schwacher Zersetzung (Entwicklung von Salzsäure) über. Beim Erkalten erstarrt er krystallinisch.

⁸⁰⁾ Jahresbericht 1866, Seite 463.

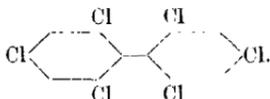
Durch Umlösen aus Benzol-Ligroin erhält man farblose Krystalle, die bei 83° schmelzen. (2,5 g = 53 pC. der Theorie.)

Das so gewonnene *Tetrachlorbiphenyl* ist leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, schwer in Ligroin.

0,2124 g gaben 0,4211 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_6Cl_4$	
Cl	48,63	49,02

2,2'-4,4'-6,6'-Hexachlorbiphenyl,



Wir haben aus dem 2,4,6-Trichloranilin nach der bei dem vorstehenden Versuche angegebenen Methode des 2,4,6-Trichlor-1-jodbenzol dargestellt. Es schmilzt entsprechend den Angaben von C. Loring³¹⁾ bei 55° . Wir fanden seinen Siedepunkt bei 297° unter einem Druck von 735 mm.

Die Einwirkung von 6 g Kupfer auf 6 g Trichlorjodbenzol findet gegen $220-230^{\circ}$ statt. Beim Ausziehen der Reaktionsmasse mit siedendem Alkohol erhielten wir beim Erkalten der Lösung weisse, bei $112,5^{\circ}$ schmelzende, grosse, quadratische Krystalle von Hexachlorbiphenyl. Die Ausbeute betrug 52,5 pC. der theoretisch möglichen Menge.

0,1940 g gaben 0,4613 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_4Cl_6$	
Cl	59,00	58,79

Das *Hexachlorbiphenyl* ist gut löslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol und wird von Eisessig in der Wärme leicht gelöst. In Ligroin ist die Substanz unlöslich.

Die Umsetzung der Bromjodbenzole mit Kupfer verläuft nicht gut. Aus m-Bromjodbenzol gelang es uns, mit ausser-

³¹⁾ Amer. Journ. **22**, 52 (1891) und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2354 (1897).

ordentlich geringer Ausbeute ein bei 53° schmelzendes 3,3'-Dibrombiphenyl zu erhalten.

0,1375 g gaben 0,1657 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8Br_2$	
Br	51,28	51,47

Bei Verwendung von p-Bromjodbenzol dagegen erhielten wir eine bei 330° noch nicht schmelzende Substanz, die wohl einer complexen Reaction ihre Entstehung verdankt. Höchstwahrscheinlich hat sich auch das Brom an der Reaction betheiligt.

III. Sulfonsäurederivate.

(O. Loewenthal.)

Als Beispiel für die Untersuchung der jodirten Benzolsulfonsäuren wählten wir die p-Jodbenzolsulfonsäure. Die freie Säure eignet sich hierzu nicht, da sie mit Kupfer ein Salz bildete, das sich nicht weiter condensiren liess. Dasselbe wurde auch bei Verwendung des Calciumsalzes beobachtet. Des weiteren wurde das Amid, sowie das Anilid der Jodbenzolsulfonsäure auf seine eventuelle Verwendbarkeit geprüft. Beide Verbindungen reagiren zwar mit Kupfer, jedoch entstehen Substanzen, die Kupfer gebunden enthalten und aus denen die anorganischen Bestandtheile sehr schwer zu entfernen waren. Endlich fanden wir, dass, wenn man in dem Jodbenzolsulfonsäureanilid das offenbar durch Kupfer leicht angreifbare, mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt, man eine Verbindung erhält, die in normaler Weise sich mittelst Kupfer in das entsprechende Biphenyl-derivat verwandeln lässt. Zur Herstellung³²⁾ der p-Jodbenzolsulfonsäure behandelten wir 33 g Jodbenzol mit 100 g zehncprocentiger rauchender Schwefelsäure und gossen, nachdem das Product sich völlig in Wasser löste, auf Eis. Die Jodbenzolsulfonsäure wurde daraus als Baryumsalz (41 g) abgeschieden und dieses durch Behandeln mit 58 g Phosphorpentachlorid in p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid

³²⁾ Jahresbericht 1872, 588.

(34 g) verwandelt. Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin wurden 30 g reines, bei 86° schmelzendes Chlorid erhalten.

Für die Herstellung des entsprechenden Anilides wurden 15 g *p*-Jodbenzolsulfonsäurechlorid mit 45 g zehnpromcentiger Natronlauge und 6 g Anilin versetzt und unter kräftigem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten war. Beim Fällen der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure scheidet sich das gebildete *p*-Jodbenzolsulfonsäureanilid aus, das nach dem Filtriren und Waschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird (13,5 g).

Das *p*-Jodbenzolsulfonsäureanilid krystallisirt in weissen, bei 143° schmelzenden Blättchen, die in Alkohol, Aether und Benzol in der Wärme leicht löslich sind. Ligroin und Wasser lösen dieselben nicht.

0,1310 g gaben 4,8 ccm Stickgas bei 22° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{10}O_2NSJ$	
N	3,88	4,01

Zur Alkylierung dieser Verbindung verwendeten wir Dimethylsulfat³³⁾. Zu diesem Zwecke wurden 13 g *p*-Jodbenzolsulfonsäureanilid in 30 ccm zehnpromcentiger Natronlauge gelöst und 7 g Dimethylsulfat hinzugefügt. Die Lösung erwärmt sich schwach und nach einstündigem Schütteln hat sich aus der alkalischen Flüssigkeit das Alkylierungsproduct in körnigen Aggregaten abgeschieden, die nach dem Filtriren und Trocknen aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt werden (9,5 g).

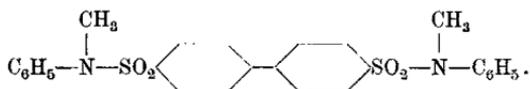
Das *p*-Jodbenzolsulfonsäuremethylanilid bildet glänzende Blättchen, die bei 111° schmelzen und sich in Alkohol, Benzol und Eisessig gut lösen und wenig von Ligroin aufgenommen werden.

0,1282 g gaben 4,8 ccm Stickgas bei 22° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}O_2NSJ$	
N	3,75	4,10

³³⁾ F. Ullmann, diese Annalen **327**, 110 (1903).

4,4'-Biphenyldisulfonsäuredimethylanilid,



Beim Erhitzen von 4 g vorstehender Jodverbindung mit 4 g Kupfer tritt die Reaction bei 210° ein und ist bei 240° beendet. Aus dem alkoholischen Auszug der Schmelze scheiden sich beim Erkalten schwach grau gefärbte Blättchen des Biphenyl-derivates aus. Sie schmelzen bei 187°, werden von Alkohol und Benzol leicht in der Wärme, schwierig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Aether und Ligroin lösen die Substanz sehr schlecht auf.

0,1968 g gaben 0,1787 BaSO₄.

0,1373 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 22° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₂₄ O ₄ N ₂ S ₂	
N	5,68	5,74
S	13,00	12,48

IV. Nitroderivate.

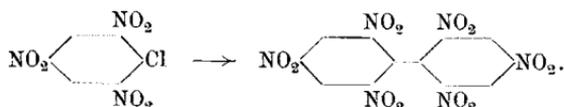
Die Ueberführung der Nitrohalogenderivate mittelst Kupfer in Biphenyle ist bereits an anderer Stelle mitgetheilt worden³⁴⁾. Der Vollständigkeit wegen mögen hier die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten kurz erwähnt werden.

Mononitrojodbenzole lassen sich leicht auf die des öfteren beschriebene Weise zu Biphenyl-derivaten condensiren. Ist in dem Derivate das Halogen durch die benachbarte Nitrogruppe labil, so gelingt die Umsetzung bereits mit dem o-Brom- oder o-Chlornitrobenzol.

Die Einführung weiterer, negativer Gruppen in o- und p-Stellung zum Halogen steigert bekanntlich die Beweglichkeit des Halogenatoms. Diese Verbindungen, wie 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol, 1-Chlor-2,6-dinitro-4-

³⁴⁾ F. Ullmann und J. Bielecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2174 (1901).

benzoësäuremethylester u. s. w. reagiren daher auch ausserordentlich leicht bei relativ niedriger Temperatur mit Kupfer und liefern in guter Ausbeute die symmetrischen Biphenyllderivate.



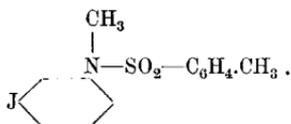
Die Reactionsfähigkeit ist aber ausschliesslich nur auf die labilen Halogenatome beschränkt, denn Substanzen, die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten, wie das 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol, reagiren nicht mit Kupfer.

V. Aminoderivate.

(*E. Gilli.*)

Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob sich Jodanilin oder dessen Derivate mittelst Kupfer zu amidirten Biphenylverbindungen condensiren lassen. Vorversuche, die mit m- und p-Jodanilin angestellt wurden, zeigten uns, dass diese Verbindungen zwar mit Kupfer reagiren, aber es gelang uns nicht, aus den stark gefärbten, harzigen Schmelzen die bekannten Diaminobiphenyle zu isoliren. Es hat den Anschein, als ob das gebildete Jodkupfer oxydirend auf die Amine wirkt. Auch p-Jodacetanilid sowie p-Joddimethylanilin erwiesen sich für die Condensation ungeeignet. Erst als wir die beiden angreifbaren Wasserstoffatome der Aminogruppe durch einen Alphylsulfonsäurerest und eine Alkylgruppe ersetzten, erhielten wir ein Derivat des Jodanilins, das sich mit Kupfer condensiren lässt.

p-Toluolsulfonsäure-3-jodmethylanilid,



Zur Herstellung dieser Substanz wurde m-Jodanilin (ein Mol.) mit zwei Mol. zehnpocentiger Natronlauge und einem Mol.

p-Toluolsulfonsäurechlorid unter Benutzung der beim p-Jodbenzolsulfonsäureanilid (Seite 58) angegebenen Methode zuerst in das *p-Toluolsulfonsäurejodanilid* verwandelt. Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, grosse, bei 128° schmelzende Krystalle, die schwer in Benzol löslich sind und nicht von Aether und Ligroin gelöst werden.

0,1128 g gaben 3,7 ccm Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.

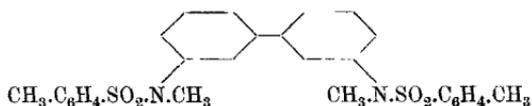
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}O_2NSJ$	
N	3,75	3,31

Dieses Anilid lieferte bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung das *p-Toluolsulfonsäure-3-jodmethyl-anilid*, das aus Alkohol krystallisirt, schöne farblose, bei 81° schmelzende Nadeln liefert.

0,1804 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 20° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}O_2NSJ$	
N	3,61	3,90

Di-(p-toluolsulfonsäure-3,3'-methylamino)-biphenyl,



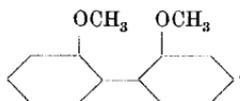
Erhitzt man vorstehendes Jodderivat mit der gleichen Menge Kupfer, so beobachtet man bei 212° den Beginn der Reaction, die gegen 230° zu Ende ist. Mit Alkohol wird das Biphenylderivat der Schmelze entzogen. Dasselbe ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, ferner in Aether und Ligroin, wird dagegen von siedendem Alkohol und Benzol gelöst. Der Schmelzpunkt der weissen, glänzenden Krystalle liegt bei 150°.

0,1284 g gaben 7 ccm Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{28}O_4S_2N_2$	
N	5,4	5,8

VI. Phenolderivate.*(O. Loewenthal.)*

Die freien Jodphenole reagiren nicht glatt mit Kupfer. Mit vorzüglichen Ausbeuten dagegen lassen sich diejenigen Derivate der Jodphenole, welche an Stelle des Phenolwasserstoffatoms die Methyl-, Aethyl-, Benzoyl- oder Alphylylsulfonsäure-Gruppe besitzen, in die correspondirenden Biphenyle überführen.

2,2'-Dimethoxybiphenyl,

Erhitzt man 8 g o-Jodanisol mit der gleichen Menge Kupfer, so beginnt die Reaction bei 210° und ist bei 260° beendigt. Durch Auskochen der harten Schmelze mit siedendem Alkohol wird das gebildete Dimethoxybiphenyl aufgelöst und beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen glänzenden Krystallen erhalten. Die Ausbeute beträgt 3,2 g und entspricht 88 pC. der theoretisch möglichen Menge. Das Rohproduct ist von grosser Reinheit, sein Schmelzpunkt liegt bei 154° und wird durch weitere Krystallisation nicht weiter verändert.

0,1335 g gaben 0,3842 CO₂ und 0,0785 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₂	Gefunden
C	78,50	78,50
H	6,54	6,53

Das *2,2'-Dimethoxybiphenyl* ist in Alkohol und Benzol in der Siedehitze leicht löslich, Aether und Ligroin nehmen die Substanz schwer auf. Dieses Biphenyl-derivat ist identisch mit dem zuerst von Teichmann³⁵⁾ aus o-Chloranisol und Natrium, später von P. Jannasch und E. Köllitz³⁶⁾ aus o-Jodanisol und Natrium dargestellten Substanz. Das gleiche Product er-

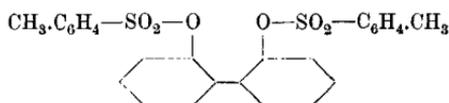
³⁵⁾ Inaug.-Dissert. Bern 1894.

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1745 (1898).

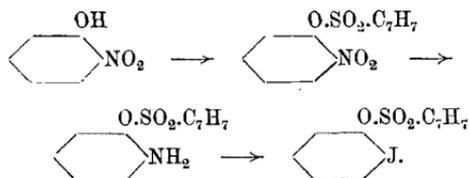
hielten neuerdings O. Diels und A. Bibergeil⁸⁷⁾ bei der Alkylierung von *o*-Diphenol. Für die Herstellung des Dimethoxybiphenyls dürfte wohl unsere Methode die geeignetste sein.

Wir möchten noch erwähnen, dass sich dieses Biphenylderivat durch Erhitzen mit wenig Alkohol und rauchender Salzsäure auf 200° in das bei 80° schmelzende, bekannte Diphenylenoxyd verwandeln lässt. Jedoch sind die hierbei erhaltenen Ausbeuten sehr gering.

p-Toluolsulfonsäure-2,2'-dioxybiphenyl,



Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir vom *o*-Nitrophenol aus und verwandelten dasselbe laut folgender Formelbilder in den *p*-Toluolsulfonsäure-1,2-jodphenylester, der sich mit Kupfer zum entsprechenden Biphenylderivat condensiren lässt:



Für die Darstellung des *o*-Nitrophenylesters der *p*-Toluolsulfonsäure werden 14 g *o*-Nitrophenol mit 20 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid auf dem Wasserbade erhitzt und in die gelbe Schmelze allmählich 11 g Soda und etwas Wasser eingerührt. Unter starker Kohlensäureentwicklung geht die Condensation vor sich. Nach zweistündigem Erwärmen war der Geruch des Toluolsulfonsäurechlorides verschwunden. Beim Anrühren der Schmelze mit verdünnter, warmer Natronlauge erstarrte dieselbe krystallinisch. Die Krystalle werden filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde entsprechend den Angaben von E. Bamberger und

⁸⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 305 (1902).

A. Rising³⁸⁾ bei 81° gefunden. Die Ausbeute betrug 24 g. Der durch Reduction mit Stannochlorid und Salzsäure daraus gewonnene o-Amidophenylester (20 g) wurde unter Verwendung von 150 g zehnpcentiger Schwefelsäure und 5,5 g Natriumnitrit in bekannter Weise diazotirt und die klare Diazoniumlösung mit 20 g Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Das ausgeschiedene ölige Jodderivat wird in Aether gelöst und aus der ätherischen Lösung nach dem Waschen mit Natronlauge der Aether abdestillirt. Der schwach röthlich gefärbte, krystallinische Rückstand (21 g) wird durch Krystallisation aus Ligroïn gereinigt. Man erhält hierbei den p-Toluolsulfonsäureester des o-Jodphenols in schwach gelb gefärbten Tafeln, die bei 73° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Benzol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn.

0,4338 g gaben 0,2704 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}O_2SJ$	
J	33,94	33,68

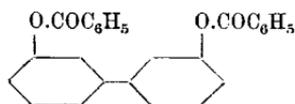
Die Einwirkung von 6 g Kupfer auf 6 g Jodderivat findet bei 260° statt. Durch siedenden Alkohol wird der Schmelze das Biphenylderivat entzogen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in schwach braun gefärbten Krystallen ab (2 g).

Durch nochmaliges Umkrystallisiren werden sie gereinigt und völlig farblos erhalten. Der so gewonnene *p*-Toluolsulfonsäureester des 2,2'-Dioxybiphenyls bildet farblose, lange Nadeln, die bei 171° schmelzen. Sie sind in Wasser und Ligroïn unlöslich, schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Alkohol löslich. Kochender Eisessig löst die Krystalle gut und von Benzol werden sie sehr leicht aufgenommen.

0,3026 g gaben 0,2844 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{26}H_{22}O_2S_2$	
S	12,95	12,90

³⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 241 (1901).

Benzoësäureester des 3,3'-Dioxybiphenyls,

Für die Herstellung dieser Verbindung schlugen wir zuerst denselben Weg ein, wie bei der Darstellung des Toluolsulfonsäureesters des *o*-Jodphenols. Durch Condensation von *m*-Nitrophenol mit Benzoylchlorid stellten wir den Nitrophenylester her, der reducirt wurde und dessen Diazoniumverbindung beim Zersetzen mittelst Jodkalium den gesuchten Jodphenylester geben sollte. Die Ausbeuten an dem Jodderivate waren aber derart gering, dass wir es aufgaben, uns nach dieser Methode das Ausgangsmaterial darzustellen. Es seien hier aber die von uns gesammelten experimentellen Daten kurz erwähnt, besonders da Neumann³⁹⁾ bei der Benzoylirung des *m*-Nitrophenols so ausserordentlich geringe Ausbeuten ernalten hat.

17 g *m*-Nitrophenol werden in 55 g zehnprocentiger Natronlauge gelöst, 20 g Benzoylchlorid hinzugegeben und während $\frac{3}{4}$ Stunden kräftig geschüttelt. Der Geruch des Benzoylchlorides ist nach Ablauf dieser Zeit verschwunden und das Benzoylderivat hat sich als feste Masse aus der alkalischen Lösung ausgeschieden. Es wird nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält den *Benzoësäureester des m-Nitrophenols* in Gestalt kleiner, bei 95° schmelzender Nadeln, welche die von Neumann angegebenen Eigenschaften besitzen.

Der *Benzoësäureester des m-Aminophenols* wurde durch Reduction von 15 g Nitroderivat mit einem Gemisch von je 40 g Alkohol, Stannochlorid und rauchender Salzsäure in der Wärme gewonnen. Durch Zusatz von überschüssiger starker Salzsäure zur erkalteten Reductionsflüssigkeit scheidet sich das Zinndoppelsalz der Base aus. Durch Lösen desselben in Wasser und Eingiessen der Lösung in abgekühlte Natronlauge wird die

³⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2979 (1886).

freie Base abgeschieden. Dieselbe krystallisirt man zweckmässig aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin um. Man erhält so das Amin in Form von schwach gefärbten, sternförmig angeordneten Nadeln, die in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht, sehr schwierig in Ligroin löslich sind und von Wasser nicht aufgenommen werden.

0,1576 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 19° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}O_2N$	
N	6,57	6,92

Da nun die Ueberführung dieser Base in das entsprechende Jodderivat nicht gut gelingen wollte, so gingen wir vom *m*-Jodanilin aus und verwandelten dieses in *m*-Jodphenol, das sich glatt in das gesuchte Benzoyl-derivat überführen liess.

Für die Herstellung des *m*-Jodphenols fanden wir es zweckmässig, die von Noelting und Stricker⁴⁰⁾ angegebene Methode wie folgt abzuändern:

20 g Jodanilin werden unter kräftigem Rühren auf ein Gemisch von 15 g concentrirter Schwefelsäure und 300 g Eis gegossen und mit einer Lösung von 6,6 g Natriumnitrit diazotirt. Die klare Diazoniumlösung wurde langsam zu 150 ccm einer kochenden 30 procentigen Schwefelsäure hinzugefügt. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich das *m*-Jodphenol aus, das der Lösung nach dem Erkalten durch Aether entzogen wird (17 g).

Durch Schütteln von 16 g rohem *m*-Jodphenol mit einem Gemisch von 35 g zehncprocentiger Natronlauge und 10 g Benzoylchlorid wurde dasselbe benzoylirt und das Rohproduct nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisirt. Der *Benzoësäure-ester* des *m*-Jodphenols bildet schwach gefärbte, bei 70° schmelzende Krystalle, die in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich sind, und von siedendem Ligroin nur schwer gelöst werden. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 12 g.

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3020 (1887).

0,5344 g gaben 0,3882 AgJ.

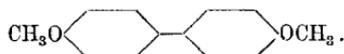
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8O_2J$	
J	39,19	39,24

Die Bildung des gesuchten Biphenylderivates beginnt beim Erhitzen von je 8 g Jodphenylesters mit 8 g Kupfer auf 215° und ist bei 260° beendet. Das Condensationsproduct wird der erkalteten Schmelze mit siedendem Benzol entzogen. Auf Zusatz von Ligroïn zu dem stark eingengten Auszuge krystallisirt der *Benzoësäureester* des *3,3'-Dioxybiphenyls* in weissen Nadeln aus (2 g). Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus den gleichen Lösungsmitteln bei 92°. Sie lösen sich gut in Alkohol und Benzol besonders beim gelinden Erwärmen auf. Ligroïn löst dieselben sehr wenig, in Wasser sind sie unlöslich.

0,1560 g gaben 0,4506 CO₂ und 0,0644 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}O_4$	
C	79,18	78,77
H	4,56	4,58

4,4'-Dimethoxybiphenyl,



Die Umsetzung von 5,8 g p-Jodanisol mit der gleichen Menge Kupfer erfolgt bei circa 230—240°. Das gebildete Dimethoxybiphenyl wird der krystallinisch erstarrten Schmelze mit siedendem Benzol entzogen. Aus der stark eingengten Lösung schieden sich beim Erkalten 2,2 g Condensationsproduct aus, was einer Ausbeute von 85 pC. der theoretisch möglichen Menge entspricht. Dasselbe schmilzt bei 172°, der Schmelzpunkt steigt auf 173° bei der nochmaligen Krystallisation aus Benzol.

Das so dargestellte *4,4'-Dimethoxybiphenyl* bildet farblose Krystalle, die in Benzol und Eisessig gut in der Siedehitze löslich sind. Alkohol und Aether lösen die Substanz schwierig auf. In Ligroïn und Wasser ist sie unlöslich. Der Schmelz-

punkt und die Eigenschaften stimmen völlig mit der von Gillmeister⁴¹⁾ auf andere Weise dargestellten Substanz überein.

0,1288 g gaben 0,3720 CO₂ und 0,0757 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	
C	78,48	78,76
H	6,54	6,53

4,4'-Diäthoxybiphenyl,



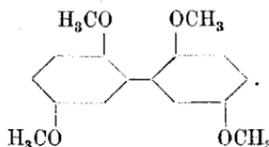
Diese Verbindung wurde genau wie das entsprechende Methylderivat hergestellt. 5,7 g p-Jodphenetol gaben 2 g (75 pC.) Condensationsproduct.

Das 4,4-Diäthoxybiphenyl bildet schöne, schneeweiße, glänzende Blättchen, die bei 176° schmelzen, gut in siedendem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol löslich sind und völlig in ihrem Verhalten mit der von Hirsch⁴²⁾ dargestellten Verbindung übereinstimmen.

0,1333 g gaben 0,3852 CO₂ und 0,0869 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	
C	79,33	78,85
H	7,43	7,24

2,2'-5,5'-Tetramethoxybiphenyl,



Vorstehende Verbindung bildet sich in vorzüglicher Ausbeute aus dem 2-Jodhydrochinondimethyläther. Das für die Herstellung des letzteren nöthige Nitrodimethoxyhydrochinon wurde nach den Angaben von Mühlhäuser⁴³⁾ durch Nitrirung

⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2849 (1897).

⁴²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 336 (1889).

⁴³⁾ Diese Annalen **207**, 253 (1881).

von Hydrochinondimethyläther gewonnen und dieses durch Behandeln mit Stannochlorid und Salzsäure und Eingiessen der Reductionsflüssigkeit in kalte Natronlauge in Aminohydrochinondimethyläther übergeführt. Das Rohproduct wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Behufs Ueberführung in den Jodhydrochinondimethyläther wurden 15 g Aminoderivat mit 7,5 g Natriumnitrit, 20 g concentrirter Schwefelsäure und 300 g Eis bei 0° in bekannter Weise diazotirt und die dunkelgrüne klare Diazoniumlösung zu einer concentrirten, wässrigen Lösung von 20 g Jodkalium hinzugefügt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Stickstoffentwicklung beendigt und das gebildete Jodderivat wird mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand destillirt. Der 2-Jodhydrochinondimethyläther siedet bei 285° unter 728 mm Druck unter ganz schwacher Zersetzung (12 g). Das frisch destillirte Product ist schwach gelb, es färbt sich aber allmählich dunkelgrün.

0,4602 g gaben 0,4034 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_6O_2J$	
J	48,10	47,38

Erwärmt man 12 g Joddimethylhydrochinon mit 12 g Kupfer, so beobachtet man, dass die Reaction bei 215° beginnt. Durch kurzes Erhitzen bis schliesslich 260° wird die Umsetzung zu Ende geführt. Das Reactionsproduct wird der Schmelze durch Auskochen mit Alkohol entzogen. Aus der stark eingeengten alkoholischen Lösung schieden sich schwach braun gefärbte Krystalle aus, die bei 104° schmelzen. Ihr Gewicht betrug 5,5 g, was einer Ausbeute von 93 pC. der theoretisch möglichen Menge entspricht.

0,1336 g gaben 0,3410 CO₂ und 0,0820 H₂O.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$	Gefunden
C	70,07	69,62
H	6,56	6,81

Das *2,2'-5,5'-Tetramethoxybiphenyl* bildet schwach gefärbte Krystalle, die sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig lösen, weniger gut von diesen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden. Aether löst die Krystalle sehr schlecht auf und in Ligroin und Wasser sind sie unlöslich.

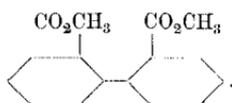
Bei längerem Kochen vorstehender Verbindung mit 50 procentiger Bromwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Körnchen Stannochlorid gelang es uns in sehr geringer Ausbeute eine Substanz zu isoliren, die aus Wasser in farblosen Blättchen krystallisirt, die bei 237° schmelzen und deren wässrige Lösung sich mit Ferrichlorid roth färbt. Die Substanz scheint identisch mit dem von Barth und Schreder⁴⁴⁾ dargestellten Bihydrochinon zu sein.

VII. Carbonsäurederivate.

(*G. M. Meyer.*)

Die drei isomeren Jodbenzoësäuren lassen sich sehr gut in Gestalt ihrer Ester zu den entsprechenden Biphenylderivaten mittelst Kupfer condensiren. Für die Herstellung der 3,3'- und 4,4'-Biphenyldicarbonsäure erscheint uns diese Methode am zweckmässigsten.

2,2'-Biphenyldicarbonsäuredimethylester,



20 g Jodbenzoësäuremethylester⁴⁵⁾ werden mit 15 g Kupfer auf 200° erhitzt und unter Rühren mit dem Thermometer die Temperatur innerhalb 30 Minuten langsam auf 250 — 260° gesteigert. Nach Ablauf dieser Zeit ist der Glanz des Kupfers

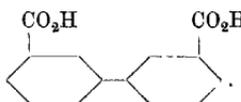
⁴⁴⁾ Monatsh. f. Chem. **5**, 600 (1884).

⁴⁵⁾ Derselbe siedet bei 277 — 278° unter einem Druck von 729 mm.

verschwunden und man entzieht den gebildeten Diphensäureester der Schmelze mit siedendem Aether. Der nach Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wiegt 11 g, anstatt der berechneten 9,4 g, schmilzt circa 6° zu niedrig und enthält noch geringe Mengen Jodbenzoësäureester. Zu seiner Reinigung wird er destillirt, wobei bis 300° geringe Mengen unverbrauchtes Ausgangsmaterial übergehen. Die Temperatur steigt dann rasch und bei 347° unter einem Druck von 725 mm geht die Gesamtmenge des Diphensäuredimethylesters als farblose Flüssigkeit über, die sofort krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute betrug 8,4 g und entspricht 82 pC. der theoretisch berechneten.

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei $74,5^{\circ}$ und ihre Eigenschaften stimmen völlig mit der von Schulz⁴⁶⁾ aus Diphensäure dargestellten Verbindung überein.

*3,3'-Biphenyldicarbonsäure*⁴⁷⁾,



Die zur Herstellung vorstehender Verbindung nöthige m-Jodbenzoësäure stellten wir noch folgender Vorschrift her:

30 g m-Aminobenzoësäure werden in 100 g fünfprocentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf ein Gemisch von 17 g concentrirter Schwefelsäure und 300—400 g Eis gegossen und mit 16 g Natriumnitrit diazotirt. Die klare Diazoniumlösung fügt man zu einer warmen Lösung von 55 g Jodkalium in der gleichen Menge Wasser hinzu. Nach beendigter Umsetzung giebt man zum braun gefärbten Reactionsproducte Natriumbisulfit hinzu, bis die Farbe hellgelb erscheint und filtrirt die ausgeschiedene Jodbenzoësäure ab.

Die getrocknete Säure wird in Methylalkohol gelöst und so lange Salzsäuregas in die kochende Flüssigkeit geleitet, bis

⁴⁶⁾ Diese Annalen **203**, 98 (1880).

⁴⁷⁾ Bearbeitet von Herrn O. Loewenthal.

sich der Ester als dunkles Oel in der Hitze abgeschieden hat. Der unverbrauchte Alkohol wird auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand in Aether gelöst, die Lösung zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel abdestillirt und der zurückbleibende *m*-Jodbenzoësäuremethylester wird durch Destillation gereinigt; er siedet zwischen 276° und 277° und 739 mm Druck. Das Destillat erstarrt krystallinisch und bildet farblose, bei 50° schmelzende Nadeln, die von den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut in der Wärme aufgenommen werden. Ligroin und Wasser dagegen lösen dieselben nicht.

0,5043 g gaben 0,4530 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7O_2J$	
J	48,47	48,54

Behufs Darstellung des Biphenylderivates erhitzt man je 9 g *m*-Jodbenzoësäuremethylester und Kupfer auf 260° während 30 Minuten und kocht die Schmelze mit Methylalkohol aus. Aus dem stark eingeeengten Auszuge schieden sich schwach grau gefärbte glänzende Blättchen aus, die zu ihrer völligen Reinigung nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt werden. Man erhält auf diese Weise 2,7 g *3,3'*-Biphenyldicarbonsäuredimethylester in farblosen Blättchen, die bei 104° schmelzen, gut in Alkohol, Benzol und Aether, sehr wenig in Ligroin und nicht in Wasser sich lösen. C. Bülow und U. von Reden⁴⁸⁾ geben für die gleiche, auf andere Weise gewonnene Substanz den Schmelzp. 100—102° an.

0,1484 g gaben 0,3890 CO₂ und 0,0736 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}O_2$	
C	71,11	71,48
H	5,18	5,51

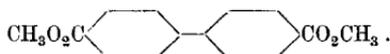
Der vorstehende Ester lässt sich durch kurzes Kochen mit 70 procentiger Schwefelsäure leicht in die *3,3'*-Biphenyl-

⁴⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2576 (1898).

dicarbonsäure verwandeln. Dieselbe scheidet sich beim Erkalten der sauren Flüssigkeit als schwach grau gefärbtes, sandiges Pulver ab, das mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen wird. Durch Krystallisation aus Nitrobenzol erhält man matte, fast weisse Kryställchen, die sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig lösen und von Benzol und Ligroin nicht aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 356—357°. P. Griess⁴⁹⁾ giebt an, die Säure schmelze über 340° und Bülow und v. Reden⁵⁰⁾ fanden 339—341°.

Wir versuchten, die 3,3'-Biphenyldicarbonsäure durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, sowie durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das dem Diphensäureanhydrid entsprechende Anhydrid⁵¹⁾ zu verwandeln. Jedoch erhielten wir immer das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

4,4'-Biphenyldicarbonsäuredimethylester,



Die Umsetzung gleicher Theile Kupfer und p-Jodbenzoesäuremethylester (7 g) beginnt bei 220° und wird durch circa einstündiges Erhitzen auf 260° zu Ende geführt. Der gebildete Ester wird mit siedendem Chloroform oder Benzol aus der Schmelze extrahirt (2,5).

Der *4,4'-Biphenyldicarbonsäuredimethylester* schmilzt bei 214° (Weiler giebt 212—213° an⁵²⁾), bildet farblose Blättchen, die gut von Aceton, Chloroform und Benzol in der Wärme gelöst werden. Siedender Methyl- und Aethylalkohol lösen dieselben sehr wenig auf.

0,1116 g gaben 0,2924 CO₂ und 0,0510 H₂O.

⁴⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 983 (1888).

⁵⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2577 (1898).

⁵¹⁾ Vergl. C. Graebe: Ueber die Stereochemie des Benzols. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 529 (1902).

⁵²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1061 (1899).

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$	Gefunden
C	71,11	71,47
H	5,18	5,11

VIII. Aldehydderivate.

(*O. Loewenthal.*)

Wir wählten zu unseren Versuchen den p-Jodbenzaldehyd, den wir durch Erhitzen mit Kupfer in Biphenyldialdehyd überführen wollten. Die Umsetzung verläuft allem Anschein nach in normaler Weise, jedoch gelang es uns nicht, das gebildete Biphenylderivat aus der Schmelze in krystallinischer Form zu gewinnen. Wir konnten aber aus dem alkoholischen Auszuge der Schmelze durch Zusatz von Phenylhydrazin das schöne, gelbe, ausserordentlich schwer lösliche Hydrazon des Biphenyldialdehyds abscheiden. Auch liess sich das Biphenyldialdehydoxim auf ähnliche Weise in krystallinischer Form gewinnen.

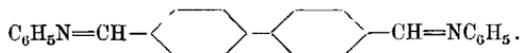
Da die Regenerirung des Biphenyldialdehydes sowohl aus dem Oxim, als auch aus dem Hydrazon nicht sehr glatt verlief, so suchten wir andere Derivate des p-Jodbenzaldehyds, die sich für die Ueberführung in das Biphenylderivat eignen und aus denen sich der Aldehyd leicht regeneriren lässt. Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir im p-Jodbenzylidenanilin eine geeignete Verbindung. Dasselbe lässt sich gut condensiren und aus dem gebildeten Benzylidenderivate lässt sich der Biphenyldialdehyd quantitativ regeneriren.

Handelt es sich also um die Darstellung von Biphenyldialdehyd, so wird man vom p-Jodbenzylidenanilin ausgehen. Biphenyldialdehydoxim resp. -hydrazon dagegen lassen sich aus der bei der Einwirkung von Kupfer auf p-Jodbenzaldehyd erhaltenen Schmelze darstellen.

Für die Darstellung des p-Jodbenzaldehyds gingen wir vom Anhydroaminobenzaldehyd aus, den man sich leicht durch Kochen von p-Nitrotoluol mit Natronlauge und Schwefel herstellen kann.

20 g sehr fein pulverisirter Anhydroaminobenzaldehyd werden in 200 ccm zehncprocentiger Schwefelsäure in der Siedehitze gelöst, die rothe Lösung auf ein Gemenge von 200 g Eis und 20 g concentrirter Schwefelsäure gegossen und mit einer wässrigen Lösung von 14 g Natriumnitrit diazotirt. Die eventuell filtrirte Diazoniumlösung wird zu einer auf ungefähr 50° erwärmten Lösung von 45 g Jodkalium in 50 ccm Wasser langsam hinzugefügt und der gebildete *p*-Jodbenzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Der Aldehyd ist ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf, jedoch ist das auf diese Weise gewonnene Product (30,5 g) völlig rein. Es schmilzt bei 77°, siedet bei 264,5° und 725 mm Druck und besitzt die von Hantzsch⁵³⁾ angegebenen Eigenschaften.

4,4'-Bibenzylidenanilin,



Das als Ausgangsmaterial nöthige *p*-Jodbenzylidenanilin wurde durch Zusatz von 2,5 g Anilin zu einer warmen, alkoholischen Lösung von 6 g *p*-Jodbenzaldehyd dargestellt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Condensationsproduct in schönen weissen Blättchen aus (7,5 g). Für die Analyse wurde ein kleiner Theil nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene *p*-Jodbenzylidenanilin schmilzt bei 93°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht in der Wärme, weniger bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Ligroin und Wasser nimmt die Substanz nicht auf.

0,1456 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 22° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NJ}$	
N	4,56	4,40

Die Condensation zu dem Biphenyl-derivat erfolgt durch Erhitzen gleicher Theile *p*-Jodbenzylidenanilin und Kupfer auf 260°. Das Reactionsproduct wird der Schmelze mit siedendem

⁵³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 520 (1894).

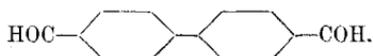
Benzol entzogen und das Bibenzylidenanilin durch Zusatz von Ligroin in schönen, fast farblosen Blättchen abgeschieden.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin erhält man das Bibenzylidenanilin völlig rein. Es schmilzt bei 215°, ist in Alkohol, Aether und Benzol gut in der Wärme löslich und wird von Ligroin nicht gelöst.

0,0636 g gaben 4,2 ccm Stickgas bei 21° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{26}H_{20}N_2$	
N	7,77	7,32

4,4'-Biphenyldialdehyd,



Für die Herstellung dieser Verbindung löst man 0,8 g Bibenzylidenanilin in wenig siedendem Alkohol auf, fügt etwas concentrirte Salzsäure hinzu und dann Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schwach grau gefärbte Krystallblättchen aus (0,4 g).

0,1430 g gaben 0,4228 CO₂ und 0,0712 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}O_2$	
C	80,00	80,63
H	5,95	5,57

Der *4,4'-Biphenyldialdehyd* bildet weisse Krystallblättchen, die bei 145° schmelzen. Sie lösen sich gut in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig in der Wärme auf, in Ligroin und Wasser sind sie unlöslich.

4,4'-Biphenyldialdehydhydraxon,



5 g Jodbenzaldehyd und 5 g Kupfer werden unter Rühren mit dem Thermometer bei 260° condensirt und die erkaltete Schmelze mit siedendem Alkohol ausgezogen. Fügt man nun hierzu eine Lösung von 3 g Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig, so scheidet sich das Hydraxon in gelb gefärbten, volu-

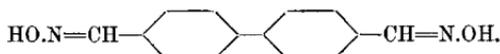
minösen Krystallnadeln aus (2,5 g), die filtrirt und mit Alkohol gewaschen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 270° und wird durch Krystallisation aus Anilin auf 274° erhöht.

0,1308 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{26}H_{22}N_4$	
N	14,35	14,17

Das 4,4'-Biphenyldialdehydhydrazon ist schwer löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroin. Siedender Alkohol löst geringe Mengen, kochendes Anilin löst das Hydrazon sehr leicht auf.

4,4'-Biphenyldialdoxim,



Der durch Erhitzen von 5 g p-Jodbenzaldehyd und 5 g Kupfer und darauffolgende Behandlung mit Alkohol gewonnene Auszug wird mit einer Lösung von 2 g Soda und 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das gebildete Oxim in schwach hellbraun gefärbten, büschelförmig angeordneten Krystallen aus. Dieselben werden für die Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1392 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}O_2N_2$	
N	11,66	11,32

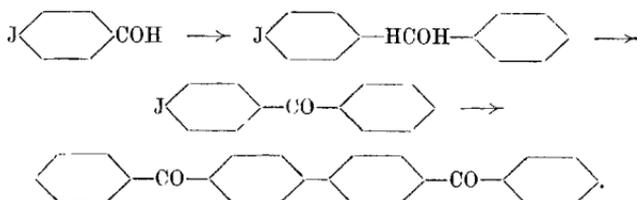
Das 4,4'-Biphenyldialdoxim schmilzt bei 204°, ist in warmem Alkohol und Eisessig löslich, wird von Benzol und Aether sehr schwer aufgenommen. Von verdünnter Natronlauge wird es gut gelöst.

IX. Ketoderivate.

(G. M. Meyer.)

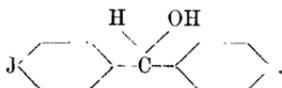
Wir führten unsere Untersuchung mit dem p-Jodbenzophenon aus. Dasselbe wurde aus p-Jodbenzaldehyd durch Ueberführung in p-Jodbenzhydrol (II) und darauffolgende Oxydation

mit Natriumbichromat und Eisessig gewonnen. Beim Behandeln des so dargestellten p-Jodbenzophenons mit Kupfer bildet sich das 4,4'-Dibenzoylbiphenyl,



Dasselbe erwies sich identisch mit der von Wolf⁵⁴⁾ aus Biphenyl und Benzoylchlorid dargestellten Substanz, wodurch auch die Constitution des Wolf'schen Productes bewiesen ist.

4-Jodbenzhydrol,



10 g Brombenzol werden mit 20 ccm wasserfreiem Aether vermischt und in der Lösung 1,6 g Magnesium in bekannter Weise gelöst. Man giesst dann die ätherische Lösung des Bromphenylmagnesiums von Spuren unverbrauchten Magnesiums ab, verdünnt mit dem gleichen Volumen Aether und fügt 12,7 g fein gepulverten p-Jodbenzaldehyd hinzu. Die Mischung wird während ein bis zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Magnesiumverbindung abscheidet. Das Reactionsproduct wird durch Eintragen in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die flüchtigen Bestandtheile mit Wasserdampf abgeblasen, der harzige Rückstand getrocknet. Durch Schütteln mit Petroläther nimmt er krystallinische Structur an. Man erhält auf diese Weise 13 g (74 pC. der Theorie) an 4-Jodbenzhydrol, das bei 70° schmilzt. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man schöne, farblose, bei 71° schmelzende Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin schwer löslich und in Wasser unlöslich sind.

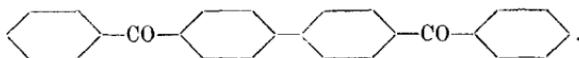
⁵⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2031 (1881).

0,2490 g gaben 0,2243 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}OJ$	
J	40,90	41,08

Durch zweistündiges Kochen unter Rückfluss von 13 g 4-Jodbenzhydrol mit 100 ccm Eisessig und 20 g Natriumbichromat erhält man eine grüne Lösung, aus der sich durch Ausfällen mit Wasser das gebildete 4-Jodbenzophenon abscheiden lässt. Dasselbe wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und mit heisser Sodalösung ausgekocht. Es blieben hierbei 12 g bei 102° schmelzendes 4-Jodbenzophenon zurück. Dasselbe stimmt in allen seinen Eigenschaften mit der von Hoffmann⁵⁵⁾ auf andere Weise dargestellten Substanz überein.

4,4'-Dibenzoylbiphenyl,



Durch Verschmelzen von 7,8 g 4-Jodbenzophenon mit 8 g Kupfer bei circa 250° erhält man eine dickflüssige Masse, die beim Erkalten hart und krystallinisch wird. Das Condensationsproduct lässt sich durch kochendes Benzol ausziehen. Aus der stark eingeeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten 2,5 g Dibenzoylbiphenyl aus.

Das auf diese Weise gewonnene 4,4'-Dibenzoylbiphenyl bildet farblose, bei 218° schmelzende Blättchen. Dieselben sind wenig löslich in Aether, Ligroin und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Das letztere Lösungsmittel nimmt bei Siedehitze reichlichere Mengen davon auf, ebenso wie kochendes Benzol und heisser Eisessig.

0,1205 g gaben 0,3797 CO₂ und 0,0544 H₂O.

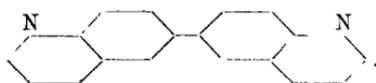
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}O_2$	
C	86,20	85,96
H	5,00	5,04

⁵⁵⁾ Diese Annalen **264**, 167 (1889).

X. Chinolinderivate.

(E. Gilli.)

6,6'-Bichinolyl,



Das als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieses Chinolinderivates nöthige 6-Jodchinolin wurde nach den Angaben von Claus und Grau⁵⁶⁾ hergestellt. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 91°, während die genannten Autoren 88° angeben. Erhitzt man gleiche Theile 6-Jodchinolin und Kupfer (4 g) in einem Reagensglase im Schwefelsäurebade unter Röhren mit einem Thermometer, so bemerkt man, dass bei circa 220° eine ausserordentlich heftige Reaction stattfindet. Es entweichen Dämpfe, die Temperatur steigt auf 340° und der Inhalt des Reagensglases wird völlig hart. Beim Auskochen der gepulverten Schmelze mit Alkohol werden nur Spuren gelöst, da das gebildete Doppelsalz des Jodkupfers und Bichinolins in dem Lösungsmittel unlöslich ist. Fügt man aber zur kochenden Flüssigkeit einige Tropfen starker Natronlauge hinzu, so wird das Salz zersetzt und das Bichinolyl vom Alkohol gelöst. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallnadeln aus, die nach dem Trocknen nochmals aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt werden.

Man erhält auf diese Weise das 6,6'-Bichinolyl in schneeweissen Blättchen, die bei 181° schmelzen. Sie sind unlöslich in Ligroïn und werden von Benzol und Alkohol gut aufgenommen. Für das aus Benzidin nach der bekannten Chinolinsynthese dargestellte Bichinolyl ist in der Literatur der Schmelzpunkt 178° angegeben.

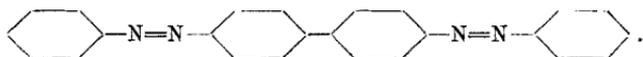
0,0740 g gaben 7 cem Stickgas bei 22° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{12}N_2$	
N	10,00	10,60

⁵⁶⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **48**, 165 (1893).

XI. Azoderivate.

(E. Gilli.)

4,4'-Diphenylazobiphenyl,

Die Muttersubstanz der vom Benzidin sich ableitenden Disazofarbstoffe bildet sich beim Erhitzen des von Noelting und Werner⁵⁷⁾ zuerst dargestellten 4-Jodazobenzols mit Kupfer auf circa 250°. Die rothe Schmelze wird mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten der orangerothenen Lösung scheidet sich das 4,4'-Diphenylazobiphenyl in schönen orangerothenen, glänzenden Blättchen ab. Dieselben schmelzen scharf bei 233,5°, sind in siedendem Alkohol und Aether sehr wenig löslich und werden gut von heissem Benzol mit orangerother Farbe gelöst.

0,1166 g gaben 17 ccm Stickgas bei 21° und 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{18}N_4$	
N	15,47	15,68

Dieses Biphenyl-derivat ist wohl identisch mit dem von E. Bamberger⁵⁸⁾ durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Benzidin dargestellten Di-p-diphenylazodiphenyl, für das der Schmelzp. 226° angegeben ist.

⁵⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3255 (1890).

⁵⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 103 (1896).