

1) Ueber Benzidin (α -Diamidodiphenyl);

von H. Schmidt und G. Schultz.

Das aus Hydrazobenzol mit Salzsäure oder Dinitrodiphenyl (Schmelzpunkt 233°) mit Reductionsmitteln oder Diamidodiphenssäure mit Kalk entstehende Benzidin ist Diparaamidodiphenyl *), weil es durch Reduction des p-Nitro-p-

amidodiphenyls, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{NO}_2 \\ | \\ (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{NH}_2 \end{array}$, erhalten werden kann. Letz-

terem kommt aber die hier angegebene Constitutionsformel

zu, weil es in p-Nitro-p-bromdiphenyl, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{NO}_2 \\ | \\ (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{Br} \end{array}$, verwan-

delt werden kann, welche durch Chromsäure in Eisessig zu p-Nitrobenzoësäure und p-Brombenzoësäure oxydirbar ist.

Bestätigt wird die obige Constitutionsformel dadurch, dafs das Benzidin bei der Oxydation Chinon liefert.

Die Constitution des Benzidins als Diparaderivat wäre ferner erwiesen, wenn das p-Bromanilin — wie man in einigen neueren Lehrbüchern der Chemie lesen kann — in ätherischer Lösung mit Natrium in Benzidin überginge. Anschütz und der eine **) von uns haben jedoch schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dafs man aus p-Bromanilin mit Natrium kein Benzidin, sondern Azobenzol erhält, und dafs o-Bromanilin und m-Chloranilin unter denselben Bedingungen ebenfalls Azobenzol und keine Diphenylbasen liefern.

Da nun das Benzidin Di-p-amidodiphenyl ist, so mufs dem aus demselben dargestellten *Dioxydiphenyl* die Con-

*) G. Schultz, diese Annalen **124**, 227.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9, 1398; **10**, 1802.

stitutionsformel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{OH} \end{array}$ zukommen. Dieses Dioxydiphenyl

wurde zuerst von P. Griefs *) beim Kochen einer wässrigen Lösung von Tetrazodiphenylnitrat aus Benzidin neben einem braunen, in Alkohol unlöslichen Körper erhalten, und da es eine große Aehnlichkeit mit Phenol zeigte, als *Diphenylalkohol*, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_2$, bezeichnet. Griefs gab an, daß der Körper wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, *schmelzbar* und unzersetzt flüchtig sei.

Einen Körper von der gleichen Zusammensetzung stellten einige Zeit darauf (1871) Engelhardt und Latschinoff **) durch Schmelzen der aus Diphenyl erhaltenen Diphenyldisulfosäure mit Aetzkali dar; sie unterliefsen jedoch, die Eigenschaften des von ihnen gewonnenen Products näher anzugeben.

Einige Jahre später (1874) wurde von E. Lincke ***) durch Schmelzen von phenolparasulfosaurem Kalium mit Aetzkali oder besser Aetznatron eine Substanz von der Zusammensetzung eines Dioxydiphenyls gewonnen, die den Schmelzpunkt 156 bis 158° zeigt und die der Entdecker für identisch mit der von Griefs erhaltenen ansah.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Diphenyl sprach nun der eine von uns †) (1874) die Vermuthung aus, daß das von Engelhardt und Latschinoff dargestellte Diphenol identisch sein müsse mit dem Diparaoxydiphenyl aus Benzidin, weil die Diphenyldisulfosäure nach O. Döbner ††) eine Diphenyldicarbonsäure lieferte, welche ein der Terephthalsäure analoges Verhalten zeigte. In der That gelang

*) Journal für praktische Chemie **101**, 92.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6, 194.

***) Journal für praktische Chemie N. F. **8**, 47.

†) Diese Annalen **174**, 228 Anm.

††) Dasselbst **172**, 112.

es auch O. Döbner *), einige Zeit darauf (1876) nachzuweisen, daß die aus Diphenyldisulfosäure erhaltene Dicarbonsäure eine Diparadiphenylcarbonsäure,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CO}_2\text{H} \\ | \quad (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
, ist, da sie

durch Oxydation des Diparaditolyls,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CH}_3 \\ | \quad (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CH}_3 \end{array}$$
, welches aus

p-Bromtoluol und Natrium entsteht, darstellbar ist. O. Döbner hatte aber in einer früheren Mittheilung **) bezüglich des aus derselben Diphenyldisulfosäure durch Schmelzen mit Kali erhaltenen *Diphenols* Resultate veröffentlicht, nach welchen dasselbe als vollständig verschieden von dem aus Benzidin angesehen werden mußte. Er fand den Schmelzpunkt seines Diphenols bei 269 bis 270°, während Lincke, das Diphenol aus Phenolparasulfosäure mit dem aus Benzidin identificirend, für das letztere den Schmelzpunkt 156 bis 158° annahm. Ferner beobachtete er, daß sein Diphenol durch Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt wurde, während Lincke kein Diphenyl gewann. Endlich erhielt Döbner bei der Destillation seines Dioxydiphenyls mit Fünffach-Chlorphosphor ein bei 179° schmelzendes *Dichlordiphenyl*, während das

Diparaoxydiphenyl,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{OH} \\ | \quad (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{OH} \end{array}$$
, das von Griefs aus Benzidin

dargestellte, bei 148° schmelzende Diparachlordiphenyl,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{Cl} \\ | \quad (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{Cl} \end{array}$$
, hätte ergeben müssen. Da nun durch Oxydation

dieses vermeintlichen Dichlordiphenyls vom Schmelzpunkt 179° die bei 201° schmelzende p-Chlor-m-chlorbenzoësäure,

$$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} (4)\text{Cl} \\ (3)\text{Cl} \\ (1)\text{CO}_2\text{H} \end{Bmatrix}$$
, entstand, so kam O. Döbner zu dem Schlufs,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 271.

) Dasselbst **9, 129.

dafs einestheils dem bei 179° schmelzenden Chlorderivat die

Constitution $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und dem mit ihm in Beziehung stehen-

den Diphenol (Schmelzpunkt 269 bis 270°) die Constitution

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zukommen, andernteils, dafs beim Schmelzen von

diphenyldisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat eine Umlagerung und Verschiebung einer Hydroxylgruppe aus einem Benzolkern in den andern stattfinden müsse.

Mittlerweile (1878) hatte L. Barth mit J. Schreder *) seine früheren **) Versuche über die Einwirkung von Kalihydrat auf Phenol wieder aufgenommen und beobachtet, dafs bei dieser Reaction zwei Diphenole entstehen, welche als α - und β -Diphenol bezeichnet wurden. Um über die Constitution dieser Substanzen Aufschlüsse zu erhalten wurden jedoch von Barth und Schreder keine Untersuchungen angestellt.

In demselben Jahre untersuchten wir ***) ein neben Benzidin aus Hydrazobenzol entstehendes Diamidodiphenyl und konnten aus demselben ein Diphenol erhalten, welches die Eigenschaften des von Lincke beschriebenen Körpers besafs.

Um in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen, haben wir nun die früheren Versuche des Einen von uns wieder aufgenommen und sind, wie wir zeigen werden, zu dem Resultate gekommen, dafs aufser den von Barth und Schreder erhaltenen Körpern nur noch zwei Dioxydiphenyle bis jetzt existiren, die wir als γ - und δ -Diphenol bezeichnen wollen und zwar entsteht :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1332.

) Diese Annalen **156, 96.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1754.

1) das γ -Diphenol (Schmelzpunkt 272°) entweder bei der Behandlung von Benzidin mit salpetriger Säure (Griefs), oder beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat (Engelhardt und Latschinoff), oder bei der Destillation von *Dioxyphenylbenzoësäure* mit Kalk (H. Schmidt und G. Schultz);

2) das δ -Diphenol (Schmelzpunkt 161°) entweder bei der Behandlung von Diphenylin mit salpetriger Säure (H. Schmidt und G. Schultz), oder beim Schmelzen von phenolparasulfosaurem (Lincke) oder phenolorthosulfosaurem (J. Herzig) Alkali mit Aetzkali oder Aetznatron.

Bevor wir nun zu der Beschreibung des γ - und δ -Diphenols übergehen, wollen wir der neuen Beobachtungen Erwähnung thun, welche wir über die Darstellung und das Verhalten des Benzidins, seiner Isomeren und der mit diesen beiden Basen in Beziehung stehenden Körper angestellt haben.

Darstellung von Benzidin und Diphenylin.

Das geeignetste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Benzidins und des Diphenylins ist das Azobenzol. Letzteres ist entweder mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung in Hydrazobenzol überzuführen und dieses mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu erwärmen, oder geeigneter, wie wir gefunden haben, sofort in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Gemenge der Basen zu verwandeln.

Zinin*), Laurent und Gerhardt**), sowie später Sendzink***) und auch Werigo†) gaben an, dafs auch das Azoxybenzol durch Reductionsmittel in Hydrazobenzol

*) Journal für praktische Chemie **53**, 177; diese Annalen **85**, 328.

) Diese Annalen **75, 75.

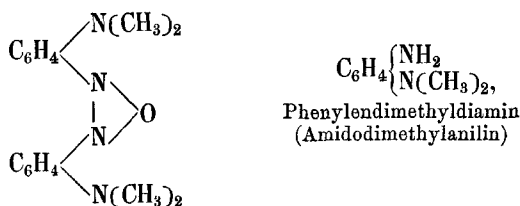
***) Zeitschrift für Chemie 1870, 267.

†) Diese Annalen **165**, 202.

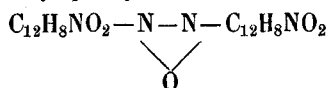
und bei Gegenwart von Säuren in Benzidin umgewandelt wird. Wir haben zwar gleichfalls mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür aus Azoxybenzol Benzidin erhalten können, aber in so geringer Menge, daß das Azoxybenzol als ein durchaus ungeeignetes Ausgangsmaterial für die Benzidindarstellung betrachtet werden muß. Der Hauptsache nach zerfällt es bei der Reduction sogleich in 2 Mol. Anilin.

So lieferten 5 g Azoxybenzol mit einer Lösung von Zinnchlorür (aus 10 g Zinn) in Alkohol nur $1\frac{1}{2}$ g Benzidinsulfat (= 21,2 pC.), hingegen 5 g Anilinchlorhydrat (= 72 pC.). Ein ähnliches Resultat wurde mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten.

Dieses Verhalten scheint nun für die Azoxyverbindungen ein allgemein gültiges zu sein. Unter Anderem soll hier nur hervorgehoben werden, daß C. Schraube *) bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf :



und daß H. Wald **) unter denselben Bedingungen Benzidin aus Paradinitroazoxydiphenyl :

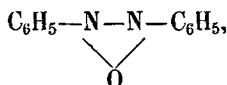


erhielt.

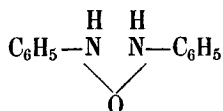
Um sich nun eine Vorstellung über den Verlauf dieser Reaction zu bilden, scheint uns die Annahme gerechtfertigt, daß bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Azoxybenzol :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 619.

) Daselbst **10, 137.

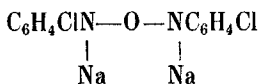


nur ein kleiner Theil des letzteren unter Abspaltung von Sauerstoff und Aufnahme von Wasserstoff in das Hydrazobenzol übergeführt wird, während der Hauptsache nach ein Zwischenproduct (*Hydrazoxybenzol*) von der Constitution :

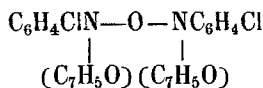


entsteht, das aber sogleich einen Zerfall in zwei Molecüle Anilin erleidet.

Für diese Anschauung finden wir eine Stütze in der Existenz einiger Verbindungen, welche von A. W. Hofmann und A. Geyger *) aus Chlornitrobenzol und Natrium und durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die so entstandene Natriumverbindung erhalten sind. Diese Substanzen :



und

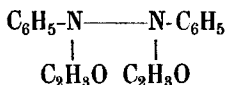


wären als Abkömmlinge des vielleicht nicht einmal existenzfähigen Hydrazoxybenzols zu betrachten und wurden auch von ihren Entdeckern als solche angesehen. Wir haben nun gleichsam zur Bestätigung dieser Ansicht Versuche darüber angestellt, ob die beiden Wasserstoffatome in dem Hydrazobenzol in der That durch Radicale vertretbar sind und zu diesem Zweck die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazobenzol studirt. Wie vorausszusehen war, gelang es uns, ein *Diacetylhydrazobenzol* darzustellen.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 917.

Diacetylhydrazobenzol, $C_{16}H_{16}N_2O_2$. — Dasselbe entstand leicht bei mehrstündigem Kochen von Hydrazobenzol mit Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler und konnte nach Behandeln des Reactionsproducts mit Wasser und Umkrystallisiren des unlöslich bleibenden Körpers aus Alkohol gereinigt werden.

Durch eine Analyse wurde die angenommene Formel :



bestätigt.

0,1961 g Substanz gaben 0,5133 CO_2 und 0,1074 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	71,64	71,38
H	5,97	6,08.

Das Diacetylhydrazobenzol ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Eisessig löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen dicken, etwas gelblich gefärbten, bei 105^0 schmelzenden Krystallen. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wird es zersetzt unter Bildung eines stechend riechenden Gases, welches vielleicht Cyan ist. Von verdünnter Salzsäure wird es auch beim Kochen kaum verändert, mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht Benzidin.

Herr Dr. F o c k *) hatte die Freundlichkeit, den Körper krystallographisch zu untersuchen und theilte mir darüber folgendes mit :

Krystallsystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0,6730 : 1 : 0,5612.$$

Grofse gelblich gefärbte Krystalle, gebildet von $m = (110) \infty P$ und $q = (011) \check{P} \infty$ in ungefähr gleicher Gröfse, oft mit einer sehr vorherrschenden m - oder q -Fläche und dann

*) Vgl. Zeitschrift für Krystallographie 5, 305.

tafelförmig ausgebildeten Octaëdern ähnlich. Keine deutliche Spaltbarkeit.

Zur Darstellung des *Azobenzols* bedienten wir uns der von Mitscherlich *) entdeckten und später von Rassenack **) geprüften und modificirten Methode, indem wir uns zuerst Azoxybenzol bereiteten und dieses durch Destillation zersetzten.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst 1 Th. Nitrobenzol in 9 Vol. Alkohol gelöst und mit 1 Th. Aetzkali mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler erwärmt, bis die anfangs heftige Reaction ganz nachgelassen hatte und das Gemisch ruhig siedete. Hierauf wurde der Alkohol und mit ihm unverändertes Nitrobenzol und Anilin abdestillirt und der schwarz gefärbte Rückstand in Wasser gegossen. Nach mehrtägigem Stehen schied sich hierbei eine mit Anilin und Nitrobenzol durchtränkte Krystallmasse von Azoxybenzol aus, während die schwarz gefärbte wässrige Lösung oxalsaures Kalium und das Kaliumsalz eines schwarzen, sauren schon von Mitscherlich, Zinin, Laurent und Gerhardt u. A. bemerkten Körpers enthielt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen der Krystallmasse wurde dieselbe an der Luft getrocknet, zwischen Papier von den letzten Spuren Oel befreit und in einer Lösung von Alkohol mit wenig rauchender Salpetersäure behandelt. Hierdurch konnte mit Leichtigkeit reines Azoxybenzol vom richtigen Schmelzpunkt erhalten werden. Die Ausbeute betrug meist 40 pC. von dem in Arbeit genommenen Nitrobenzol. Die Menge des erhaltenen Anilins war ziemlich beträchtlich und wurde in einem Falle zu 12 pC. gefunden. Der Rest besteht aus Oxalsäure, aus nicht weiter zu reinigenden harzigen und öligen Substanzen und der oben erwähnten schwar-

*) Diese Annalen **12**, 311.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5, 364.

zen Säure, deren Salze in keiner Weise krystallisirt zu erhalten waren und die in ihrem Verhalten sehr an die von W. Michler *) aus Dinitrobenzoëssäuren erhaltenen Diazoxybenzoëssäuren erinnert.

Um das *Azoxybenzol* in *Azobenzol* überzuführen, empfiehlt Rasenack, das erstere mit Kochsalz zu mengen und der Destillation zu unterwerfen. Wir haben nach seiner Vorschrift gearbeitet, jedoch hierbei die Beobachtung gemacht, dafs nur etwa 23 pC. des Azoxybenzols in Azobenzol verwandelt werden, während 45 pC. unverändert überdestilliren und der Rest in Anilin und dunkle kohlige Zersetzungsproducte übergeht.

Weit geeigneter ist es, *Eisenfeile* an Stelle des *Kochsalzes* anzuwenden, weil die Wärme gleichmäfsiger und ausserdem das Eisen sauerstoffentziehend wirken kann. Bei der Destillation von 60 g Azobenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile ging in der That keine Spur von Azoxybenzol unzersetzt über, sondern es entstand glatt Azobenzol (72,5 pC.) und Anilin neben wenig Verkohlungsproducten.

Dieses Verfahren ist demnach recht geeignet, um Azobenzol aus Nitrobenzol darzustellen. Für eine Darstellung des Azobenzols in gröfserem Mafsstabe ist jedoch wahrscheinlich die von Alexejeff und neuerdings auch von C. Heumann empfohlene Methode rationeller, nach welcher Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali mit Zinkstaub reducirt wird. Hierdurch wird die etwas umständliche Reinigung des Azoxybenzols und die Destillation des letzteren umgangen.

Zur Ueberführung des Azobenzols in Benzidin und Diphenylin vertheilt man das erstere in mit etwas Ammoniak versetztem Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das hierbei gebildete Hydrazobenzol geht in Lösung, wird aber bei einer

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 420.

gewissen Concentration der Lösung wieder in Krystallen ausgeschieden. Nach beendigter Einwirkung wird das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Hydrazobenzol abfiltrirt, getrocknet und durch Erwärmen mit Salzsäure in das Gemenge der salzsauren Basen verwandelt.

Aus dem letzteren wird das Benzidin auf Zusatz von Schwefelsäure als schwer lösliches Benzidinsulfat entfernt, während das schwefelsaure Diphenylin in Lösung bleibt. 20 g Azobenzol aus Nitrobenzol (aus Benzoësäure) lieferten auf diese Weise 18 g Benzidinsulfat.

Es ist jedoch nicht nöthig, zuerst Hydrazobenzol zu bereiten, weil, wenn man Azobenzol in einer alkoholischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt, das anfänglich bei der Reaction entstehende Hydrazobenzol sogleich in das Gemenge der isomeren Basen übergeht. Allerdings wird durch starke Reductionsmittel auch zugleich ein Theil des Azobenzols in Anilin übergeführt, aber die Methode hat doch vor der oben genannten den Vorzug, dafs sie einmal schneller zum Ziele führt, dann aber auch die Umwandlung des Azobenzols weit vollständiger bewirkt. 70 g Azobenzol wurden in heifsem Alkohol gelöst und allmählig am Rückflusskühler mit einer Lösung von 53 g Zinn in concentrirter Salzsäure versetzt. Unter meist heftiger Reaction ging die Umwandlung vollständig von statten. Nach beendigter Einwirkung wird von der grün gewordenen, öfters schon mit Krystallen von salzsaurem Benzidin angefüllten Lösung der Alkohol möglichst abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt. Das auf dem Filter bleibende schwefelsaure Benzidin konnte durch Auswaschen mit Salzsäure von Zinnverbindungen gröfstentheils getrennt werden und lieferte beim Kochen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser die Base (30 g) in reinem Zustande. Es waren 42,3 pC. des Azobenzols in Benzidin verwandelt worden.

Das Filtrat vom schwefelsauren Benzidin wurde eingedampft, mit überschüssiger Kalilauge versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers konnte der Rückstand durch fractionirte Destillation leicht in Anilin und das bei 363° siedende β -Diamidodiphenyl gespalten werden. Es gingen über :

- | | |
|------------------------------|-------------|
| 1) bis 200° | 13,2 g; |
| 2) von 200 bis 360° | sehr wenig; |
| 3) über 360° | 13,0 g. |

Es sind also 18,5 pC. Azobenzol in Anilin verwandelt, während 18,3 pC. in β -Diamidodiphenyl übergeführt wurden.

Die erhaltenen, über 360° siedenden, anfangs öligen Producte gingen nach längerem Stehen in den festen Zustand über. Sie enthielten meistens noch geringe Antheile von Benzidin, welche durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden konnten. Bei Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat fiel das β -Diamidodiphenyl als ein Oel aus, das nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrte.

Verhalten des Benzidins.

Zur Ergänzung der bekannten älteren Angaben und zur Vergleichung mit dem später zu beschreibenden Diphenylin haben wir mit dem Benzidin die in folgendem angeführten Versuche angestellt.

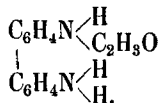
Benzidinmonochlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$. — Zinin erhielt ein in Wasser leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Benzidinchlorhydrat, dem die Formel $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ zukommt und das mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag eines Platindoppelsalzes lieferte, der beim Kochen leicht zersetzt wurde. Diese Angaben sind richtig. Wird jedoch das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, mit einem grossen Ueberschuss von Wasser behandelt, so erfährt es unter Abspaltung von 1 Mol. HCl

Zersetzung, und es entsteht nun ein aus Wasser in langen Nadeln krystallisirendes Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, das schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löslich ist.

0,6696 g Substanz gaben 0,4225 AgCl und 0,0026 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16,09	15,74.

Monoacetylbenzidin, $C_{12}H_{11}N_2(C_2H_3O)$. — Die Einwirkung von Eisessig auf Benzidin hat schon vor längerer Zeit J. Strakosch *) studirt und dabei ein über 300° schmelzendes Diacetylbenzidin gewonnen. Bei der Wiederholung dieses Versuchs war mit Leichtigkeit diese Verbindung zu erhalten. Ihre Reindarstellung bietet keine Schwierigkeiten dar, weil sie, etwas abweichend von den Beobachtungen von Strakosch, in Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol u. s. w. sehr schwer löslich oder nahezu unlöslich ist; am besten konnte sie aus Eisessig krystallisirt erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt nach unseren Beobachtungen bei 317° . Bei zwei Versuchen wurden aus 50 g Benzidin und $\frac{1}{2}$ l Eisessig je 52 g der Acetylverbindung erhalten. Die Mutterlaugen davon enthalten jedoch noch eine zweite, von Strakosch nicht beobachtete Acetylverbindung, welche noch basische Eigenschaften besitzt und welche mit Säuren sehr schwer lösliche gelatinöse Niederschläge liefert. Dieser Körper, der schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und aus verdünntem Alkohol in langen sternförmig gruppirten, bei 199° schmelzenden Nadeln anschießt, besitzt die Zusammensetzung eines Monacetylbenzidins :



*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 236.

0,1872 g Substanz gaben 0,5094 CO_2 und 0,1123 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	74,33	74,19
H	6,19	6,66.

Die Verbindung ist in Aether unlöslich und färbt sich beim Uebergießen mit demselben rosa. Sie ist in reiner concentrirter Schwefelsäure leicht schon in der Kälte mit schwach röthlicher Färbung löslich, auf Zusatz von Wasser entsteht ein weißer Niederschlag des schwer löslichen Sulfats. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, bei Wasserzusatz wird nichts abgeschieden; mit Chlorkalklösung entsteht ein braunrother Niederschlag.

Dijoddiphenyl wird erhalten, wenn man das aus salpetersaurem Benzidin und salpetriger Säure dargestellte salpetersaure Tetrazodiphenyl mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Es bildet gelbe, bei 202° schmelzende Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig löslich sind. Wird es in essigsaurer Lösung mit der siebenfachen Menge Chromsäure oxydirt, so entsteht unter Freiwerden von Jod *Para-jodbenzoësäure*. Dieselbe kann nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Eisessigs mit Wasser in weißen Flocken abgeschieden werden. Sie löst sich in Aethyl- wie in Methylalkohol leicht und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 256° liegt.

Um diese Säure besser zu charakterisiren, haben wir den bisher unbekannten Methyläther derselben dargestellt und analysirt.

Die *Para*jodbenzoësäure wurde in Methylalkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12 stündigem Stehen waren lange Nadeln des

*Para*jodbenzoësäuremethyläthers, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{(4)J} \\ \text{(1)CO.OCH}_3 \end{matrix}$, auskrystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 114° lag.

0,2040 g Substanz gaben 0,2738 CO₂ und 0,0566 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₂ J	Gefunden
C	36,64	36,60
H	2,67	3,08.

Der in analoger Weise erhaltene *Aethyläther* ist ein angenehm obstartig riechendes Oel, das selbst bei 0° nicht fest wird.

Beim Behandeln mit *schwefelsaurem Tetrazodiphenyl* mit *concentrirter Schwefelsäure* auf dem Wasserbad erhielten wir, wie Griefs, zwei Sulfosäuren, die durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze getrennt werden konnten. Das Kaliumsalz der, ein schwer lösliches Baryumsalz liefernden Sulfosäure (Dioxydiphenyltetrasulfosäure) gab beim Schmelzen mit Kalihydrat eine feste phenolartige Substanz, die wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl ist.

Beim Versetzen der Lösung des salpetersauren Tetrazodiphenyls mit einer *alkoholischen Lösung* von *Benzidin* fällt ein brauner, beim Anzünden verpuffender Niederschlag aus, der auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzidin entsteht. Eine *alkoholische Lösung* von *Phenol* erzeugt einen auf Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken ausfallenden Farbstoff*), welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist und Seide schön und ächt gelb färbt.

γ-Diphenol aus Benzidin.

Wird eine wässrige Lösung von Tetrazodiphenylsulfat aus Benzidin einige Zeit gekocht, so scheidet sich bald unter Stickstoffentwicklung ein bräunlichgelbes Pulver ab, welches zum größten Theil aus dem schon von Griefs erhaltenen Di-

*) Ueber einen andern *Azofarbstoff* aus Benzidin vgl. P. Griefs, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 301.

paraoxydiphenyl besteht. Durch Behandeln mit Alkohol und nachherige Destillation kann es leicht von den braunen stickstoffhaltigen Nebenproducten befreit werden. Die Menge dieser braunen Körper, deren Bildung, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, von der Einwirkung von salpetriger Säure auf schon gebildetes Diphenol herrührt, konnte durch Zusatz von Harnstoff oder Alkohol wohl etwas verringert, aber nicht ganz beseitigt werden. Diese braunen Körper treten besonders reichlich auf, wenn man nicht das reine schwefelsaure Tetrazodiphenyl mit Wasser zersetzt, sondern Benzidinsalz, Säure und abgewogene Menge salpetrigsaures Kali anwendet.

Eigenschaften. — Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet das Diphenol weisse glänzende Blättchen, oder büschelförmig gruppirte Nadeln, die schwer in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Von Alkalien wie von Ammoniak wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Erwärmen beginnt es sich gegen 250° zu bräunen, schmilzt bei 272° und geräth hoch über 360° ins Sieden.

Wird das γ -Diphenol in reine concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so färbt sich letztere kaum merklich grün, es genügt jedoch eine Spur Untersalpetersäuredampf, um eine schöne blaue Färbung hervorzurufen; letztere entsteht sofort, wenn man sich an der Stelle der reinen der rohen Schwefelsäure bedient. Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure färbt es sich blau und löst sich dann mit gelber Farbe auf. Mit Salpetersäure liefert es einen in Ammoniak löslichen Nitrokörper, der Wolle ächt orange färbt. Dieser Farbstoff, welcher in reinem Zustande aus Alkohol in bei 220° schmelzenden Nadeln krystallisirt, wurde schon von Griefs dargestellt. Er kann auch direct aus Salpetersäure und Benzidin erhalten werden; seine Acetylverbindung schmilzt bei 227°.

Wird das γ -Diphenol längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so geht es in Pikrinsäure und Oxalsäure über. Durch Oxydationsmittel*) wird das γ -Diphenol in braune amorphe Substanzen verwandelt.

Chlorkalklösung färbt das Diphenol sehr schön violett, die Färbung ist jedoch sehr vergänglich, indem schon bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, ein weißes Chlorsubstitutionsproduct gebildet wird.

Eine Analyse des Diphenols aus Benzidin gab folgende Zahlen.

0,2246 g Substanz gaben 0,6385 CO_2 und 0,1154 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gefunden
C	77,42	77,53
H	5,38	5,70.

Diacetyl- γ -Diphenol, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. — Beim Kochen des γ -Diphenols mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluskkühlung wurde dasselbe in eine bei 159 bis 160° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche, in langen Nadeln krystallisirende Diacetylverbindung übergeführt.

0,2309 g gaben 0,6052 CO_2 und 0,1146 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden
C	71,11	71,46
H	5,19	5,51.

Diese Diacetylverbindung wurde von reiner concentrirter Schwefelsäure mit kaum wahrnehmbarer Farbe gelöst, von roher schön blau gefärbt. Von Alkalien wurde sie leicht gelöst und in das Diphenol übergeführt.

γ -Diphenol aus Diphenyldisulfosäure.

Die Diphenyldisulfosäure wurde durch Erwärmen von 50 g Diphenyl mit 100 g gewöhnlicher und 50 g rauchender

*) Vgl. G. Magatti, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **18**, 224.

Schwefelsäure dargestellt und durch Ueberführen in das Kalisalz gereinigt. Es entstanden hierbei 95 g reines diphenyldisulfosaures Kalium. Dasselbe gab mit schwefelsaurem Kupfer und Chlorcalcium in der Kälte keinen Niederschlag, war also frei von diphenylmonosulfosaurem und schwefelsaurem Kalium. Das Kalisalz der Diphenyldisulfosäure wurde hierauf mit der dreifachen Menge Kalihydrat verschmolzen und lieferte hierbei ein Diphenol *), das sich nach allen seinen Eigenschaften mit dem aus Benzidin gewonnenen identisch erwies. Aus 85 g Kalisalz wurden 24 g Diphenol erhalten. Letzteres zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 272° , dieselbe Krystallform, dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen die andern oben angeführten Reagentien und gab dieselbe bei 159 bis 160° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung.

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf nach der Methode von V. Meyer lieferte folgende Zahlen.

Angewandte Substanz = S = 0,0509 g.

Angewandtes Metall = b = 278,30 g.

Ausgeflossenes Metall = a = 153,30 g.

Barometer (auf 0° reducirt) = P = 743 mm.

Wirksame Metallsäule = p = 46 mm.

$$D = \frac{S \cdot 14146000}{(a - 0,036 \cdot b) (P + \frac{2}{3}p)} = 6,50.$$

Berechnet

6,44

Gefunden

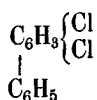
6,50.

Nach diesen Versuchen konnte über die Identität der beider Diphenole kein Zweifel mehr sein. Es war jetzt wichtig, das Verhalten derselben gegen Fünffach-Chlorphosphor genau zu untersuchen, um den Grund für die von Döbner beobachteten widersprechenden Thatsachen zu finden.

*) Latschinoff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 194.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das γ -Diphenol.

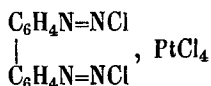
O. Döbner erhielt bei dieser Reaction ein bei 179° schmelzendes Dichlordiphenyl, dem er, wie schon oben erwähnt, nach einem Oxydationsversuche die unsymmetrische Formel :



zuschrieb, während aus dem Diphenol aus Benzidin der Theorie nach ein symmetrisches Dichlordiphenyl :



entstehen mußte und zwar dasselbe, welches von Griefs durch Destillation des salzsauren Tetrazodiphenylplatinchlorids :



mit Soda erhalten wurde.

Griefs beschrieb dieses Dichlordiphenyl, das also ein Diparachlordiphenyl ist, als in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche, bei 148° schmelzende Nadeln. Vor nicht langer Zeit erhielt auch Kramers *) dasselbe Chlorid bei der directen Einwirkung von Chlor auf Diphenyl in Gegenwart von Antimonchlorid, oder beim Durchleiten von Chlorbenzol durch eine glühende Röhre und fügte den Griefs'schen Angaben noch die des Siedepunkts [315°] hinzu. Um das Diparadichlordiphenyl direct mit dem von Döbner beschriebenen vergleichen zu können, wurde dasselbe nach beiden Methoden dargestellt und es sind die Beobachtungen von Griefs und Kramers nur zu bestätigen.

*) Diese Annalen **189**, 135.

An Stelle des von Kramers angewandten Antimonchlorids wurde dem Diphenyl eine kleine Menge Jod *) zugesetzt und so lange trocknes Chlorgas auf dasselbe geleitet, bis es um etwas mehr als das berechnete Gewicht zugenommen hatte. Es betrug für die in Arbeit genommenen 22 g Diphenyl die Zunahme 12 g. Hierauf wurde durch Erhitzen alles Chlorjod, freies Jod und die Salzsäure entfernt und der Rückstand der Destillation unterworfen.

Die aufgefangenen Fractionen 1) bis 305°, 2) 305 bis 320°, 3) 320 bis 330° [über 330° blieb ein geringer schwarz gefärbter Rückstand] erstarrten fast vollkommen zu Krystallen. Sie wurden durch Abpressen, Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol von den letzten Spuren Jod und öligen Beimengungen befreit und gaben alle drei das bei 148° schmelzende *Dichlordiphenyl*. Dieses ging bei 315 bis 319° (Thermometerfaden bis 230° im Dampf] bis zum letzten Tropfen unzersetzt über und lieferte bei der Oxydation in Eisessig mit der sechsfachen Menge Chromsäure *Parachlorbenzoësäure*, die aus Alkohol in langen glänzenden, bei 237° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Die Analyse des durch Kochen mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Baryumsalzes dieser Säure gab folgende Zahlen :

- I. 0,2127 g lufttrockner Substanz verloren bei 170° 0,0272 H₂O.
 II. 0,2914 " " " " " " 0,0366 "
 0,2547 g des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1327 BaSO₄.

	Berechnet für (C ₆ H ₄ Cl.CO ₂) ₂ Ba + 3½ H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	12,32	12,78	12,57
Ba	30,58	—	30,62.

*) Trocknes Chlor wirkt auf Diphenyl nur sehr langsam ein und entweicht größtentheils unverändert, während eine Messerspitze Jod genügt, um die Absorption alles Chlors und stete Salzsäureentwicklung, wobei allerdings etwas Chlorjod mitgerissen wird, hervorzubringen.

Von rauchender Salpetersäure wurde das Dichlordiphenyl beim Erwärmen leicht gelöst und hierbei fast vollkommen in ein *Dinitrodichlordiphenyl* übergeführt, das schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel in kleinen Nadeln, aus letzterem in langen prismatischen, durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Krystallen, die bei 140° schmelzen, krystallisirte.

Ueber diese Krystalle wurde uns von Herrn Dr. Fock Folgendes mitgetheilt.

Krystalle lang prismatisch; Endflächen nicht meßbar; Schwingungsrichtung annähernd parallel den Prismenkanten. Die Prismenzone besteht aus drei parallelen Flächenpaaren, deren Messung folgende Winkel gab: $67^{\circ}56'$, $36^{\circ}2'$ und $76^{\circ}8'$. Demnach wären die Krystalle asymmetrisch.

Die Analyse des Dinitrodichlordiphenyls gab folgende Zahlen.

0,2286 g gaben 0,3845 CO_2 und 0,0454 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	46,00	45,86
H	1,92	2,20.

Bei der Behandlung des γ -Diphenols mit der berechneten Menge *Fünffach-Chlorphosphor* entstand nun ein Destillationsproduct, welches nicht allein aus dem von Döbner beobachteten, bei 179° schmelzenden chlorhaltigen Körper bestand. Es war hierbei vielmehr eine ganze Anzahl von Substanzen gebildet worden, von denen trotz wiederholten Umkrystallisirens und Destillirens nur drei in reinem Zustande zu isoliren waren. Es waren dieses

- 1) eine in Alkalien lösliche, chlorhaltige, bei 126° schmelzende Substanz, wohl ein gechlortes Diphenol.
- 2) das oben besprochene, bei 148° schmelzende *Diparalchlordiphenyl* und

3) der schon von Döbner erhaltene, bei 179° schmelzende Körper.

Die Reindarstellung der hier angegebenen Substanzen geschah in folgender Weise :

Das halbfeste weiße Destillationsproduct des fein gepulverten und innig gemengten Gemisches von Diphenol mit der etwas mehr als doppelten Menge Phosphorchlorid wurde zunächst mit Wasser behandelt, um Phosphoroxychlorid und mit übergerissene Theile von Phosphorchlorid zu zerstören. Nach dem Auswaschen mit Wasser resultirte so eine weiße noch harzige Masse, welche zunächst mit verdünnter Natronlauge digerirt wurde. Nach dem Filtriren und Auswaschen liefs sich aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure eine weiße Substanz ausfällen, welche sich als vom γ -Diphenol verschieden erwies. Dieselbe war chlorhaltig, ging bei der Destillation unzersetzt über und erstarrte hierbei zu einer röthlichen halbfesten Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein bei 126° schmelzendes kaum krystallinisches Product erhalten, dessen Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Es löste sich wie das γ -Diphenol leicht in Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak und konnte durch Säure wieder abgeschieden werden. Von roher Schwefelsäure wurde es mit grüner Farbe aufgenommen, die bald in Violett überging. Die erhaltene Menge des Körpers reichte leider nicht für eine Analyse hin, doch glauben wir nicht fehl zu greifen, wenn wir dasselbe für ein gechlortes Diphenol halten, welches durch die Einwirkung des bei der Destillation mit PCl_5 freiwerdenden Chlors entstanden war.

Der nach dem Behandeln des Rohproducts [erhalten durch Einwirkung von PCl_5 auf γ -Diphenol] mit Natronlauge bleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen der Destillation

unterworfen und das Uebergehende in drei Fractionen aufgefangan :

- I. 315 bis 333°,
- II. 333 bis 360°,
- III. über 360°.

Durch Umkrystallisiren der Fraction 315 bis 333° aus Alkohol wurde neben in Alkohol leicht löslichen chlorhaltigen Körpern vorzugsweise das bei 148° schmelzende *Diparachlordiphenyl* in schönen glänzenden Prismen erhalten.

Seine Identität mit dem aus Benzidin und aus Diphenyl direct erhaltenen oben beschriebenen und ebenso genannten Körper konnte durch den Schmelzpunkt, die Krystallform, das Verhalten zu Lösungsmitteln, ferner durch einen Oxydationsversuch, wobei *Parachlorbenzoësäure* entstand, festgestellt werden. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure lieferte es ferner dasselbe schon oben genannte *Dinitrodiparachlordiphenyl* [Schmelzpunkt 140°], welches aus Benzol in schönen hellgelb gefärbten Prismen anschofs, deren Krystallmessung Resultate ergab, die mit den oben erwähnten genau zusammenfallen.

Die Fraction 333 bis 360°, mehr aber noch die über 360° siedenden Destillate, lieferten neben Diparachlordiphenyl und chlorhaltigen in Alkohol leicht löslichen Substanzen nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren einen in allen Lösungsmitteln schwer löslichen, bei 179° schmelzenden chlorhaltigen Körper, der jedenfalls mit dem von Döbner erhaltenen bei 179° schmelzenden Chlorid identisch ist. Sein Siedepunkt liegt hoch über 360°; bei der Sublimation wurde es, wie auch Döbner angiebt, in sehr schönen langen seideglänzenden Nadeln erhalten. Es ist dieses jedoch nicht, wie Döbner annimmt, ein Dichlordiphenyl, sondern ein *Pentachlordiphenyl*: $C_{12}H_5Cl_5$.

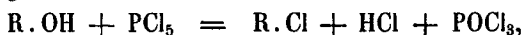
0,1317 g gaben 0,2895 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_5Cl_5$	
Cl	54,36	54,37.

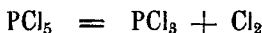
Döbner hat wahrscheinlich ein nicht genügend gereinigtes Präparat analysirt. Die Entstehung von *Dichlorbenzoesäure* durch Oxydation des Pentachlordiphenyls oder des bei der Einwirkung von PCl_5 auf γ -Diphenol erhaltenen Rohproducts ist nun leicht verständlich.

Die Bildung des bei 179^0 schmelzenden Pentachlordiphenyls wirft ein Licht auf die Art der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das γ -Diphenol.

Der Verlauf der Reaction scheint verschieden von dem analoger Fälle, da aufser dem Diparachlordiphenyl noch eine ganze Reihe, wie es scheint, chlorhaltiger Substitutionsproducte des Diphenyls *) gebildet wurden. Jedoch ist zu berücksichtigen, dafs der Fünffach-Chlorphosphor nicht allein nach der Gleichung :

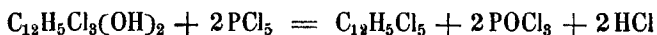


sondern aus durch Austritt freien Chlors :



substituierend wirken kann.

Ein solches gechlortes Diphenol ist wahrscheinlich der oben erwähnte, bei 126^0 schmelzende, in Alkalien lösliche Körper, möglicherweise ein Trichlordiphenol, welches dann durch weiteres Behandeln mit PCl_5 ein Pentachlordiphenyl nach der Gleichung :



liefert. In analoger Art würde dann natürlich ein zuerst entstehendes Monochlordiphenol ein Trichlordiphenyl geben u. s. w. Leider reichte das Material nicht aus, die als Nebenproducte

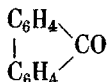
*) Die hierbei entstehenden Phosphorsäureäther des Diphenols, welche bei der Destillation im Rückstand blieben, wurden nicht untersucht.

erhaltenen Körper, die sich namentlich in den alkoholischen Mutterlaugen befanden, zu isoliren, um die in Rede stehende Reaction vollständig studiren zu können.

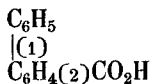
Es ist somit gelungen nachzuweisen, dafs sowohl das Diphenol aus Benzidin, als das aus Diphenyldisulfosäure dieselben gut charakterisirten oben genannten Substanzen, vor Allem, worauf es hier hauptsächlich ankommt, das bei 148° schmelzende *Diparadichlordiphenyl* liefert und somit den letzten Einwand gegen die vollständige Identität der beiden Diphenole zu beseitigen. Endlich ist nachgewiesen, dafs beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kali mit Kalihydrat keine moleculare Umlagerung in der von Döbner angenommenen Weise vor sich geht. Jeder der beiden Atomcomplexe SO_3K wird durch eine Hydroxylgruppe ohne Platzwechsel ersetzt, ebenso wie bei der Destillation mit Cyankalium durch eine CN -Gruppe. Es ist von Neuem der Beweis beigebracht, dafs das Benzidin, sowie die mit ihm in Zusammenhang stehenden Diphenyl-derivate: Dichlordiphenyl, γ -Diphenol, Diphenyldisulfosäure, Dicyandiphenyl und Diphenyldicarbonsäure Diparaderivate sind.

γ -Diphenol aus Dioxyphenylbenzoësäure.

Fittig und Ostermeyer *) erhielten beim Schmelzen von Diphenylketon :



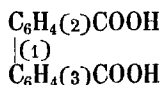
mit Aetzkali Phenylbenzoësäure :



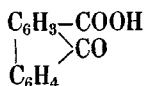
[Orthodiphenylcarbonäure]. Dafs eine analoge Reaction auch

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 936.

bei den Derivaten des Diphenylketons stattfinden kann, ist durch die Bildung von Isodiphenensäure *) :



[Orthometadiphenyldicarbonsäure] aus Diphenylketoncarbon-
säure :



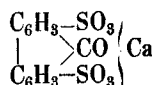
gezeigt worden.

Es schien nun von Interesse, diese Reaction bei einer Sulfosäure des Diphenylketons auszuführen, um festzustellen, ob die Sulfogruppen vielleicht leichter durch das Aetzkali als die Ketongruppe angegriffen und ein Oxydiphenylketon, das seiner Natur nach ein dem Alizarin ähnlicher Farbstoff hätte sein können, gebildet würde, oder ob sogleich eine Oxyphenylbenzoësäure entstände.

Beim Erhitzen von Diphenylketon mit einem Gemenge von gewöhnlicher und etwas rauchender Schwefelsäure auf 250 bis 260° trat Lösung ein und es entstand eine Diphenylketondisulfosäure **), deren Kalksalz zunächst dargestellt und durch Behandeln mit verdünntem Alkohol vom Gyps gereinigt wurde. Aus concentrirter wässriger Lösung mit starkem Alkohol gefällt, bildet es ein gelbes amorphes Pulver, das die Zusammensetzung :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 163.

**) Diese Sulfosäure ist ein ächter und beständiger Farbstoff, welcher Seide, besser Wolle, jedoch nicht sehr intensiv gelb färbt. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die Sulfosäure des *rothen Körpers*, welcher bei der Destillation von Diphenensäure oder Phenanthrenchinon mit Kalk auftritt, ein schöner und ächter rother Farbstoff ist.



besitzt.

I.	0,4100 g	Substanz	gaben	0,1451	CaSO ₄ .
II.	0,3681	"	"	0,1296	"
		Berechnet		Gefunden	
				I.	II.
Ca		10,58		10,40	10,35.

Das hieraus mit kohlensaurem Kalium erhaltene Kaliumsalz wurde in schmelzendes Aetzkali eingetragen. Hierbei trat zuerst Rothfärbung ein, die jedoch schnell verschwand, dann entstand eine fast weisse Schmelze, aus der nach dem Erkalten, Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine Säure erhalten werden konnte.

Diese ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt in harten, etwas bräunlich gefärbten Krystallen, die bei 270° schmelzen. Sie besitzt die Zusammensetzung einer *Dioxyphenylbenzoësäure*.

0,2405 g Substanz gaben 0,6001 CO₂ und 0,0997 H₂O.

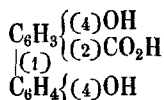
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₄	
C	67,82	68,05
H	4,35	4,60.

Eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gab folgende Reactionen. Auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer entstand ein blaugrüner Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste. Eine Lösung von Chlorkalk bewirkte Grünfärbung. Eisenchlorid gab einen chocoladefarbenen Niederschlag. Chlorbaryumlösung bewirkte keine Fällung. Auf Zusatz einer Lösung von essigsäurem Blei entstand ein weisser Niederschlag.

Die Säure lieferte bei der Destillation mit Kalk ein Diphenol, das in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Benzidin

und Diphenyldisulfosäure erhaltenen γ -Diphenol vollkommen übereinstimmt.

Da im γ -Diphenol die Hydroxylgruppen in Parastellung sind, ist die Dioxyphenylbenzoësäure als Diparaoxyorthocarbonyldiphenyl :



aufzufassen.

Um die Diparareihe des Diphenyls zu vervollständigen, wurden aus p-Nitro-p-amidodiphenyl noch die Acetylverbindung und das Nitrooxydiphenyl dargestellt.

Acetyl-p-amido-p-nitrodiphenyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$, bildet hellgelbe, bei 264° schmelzende Nadeln.

0,2113 g gaben 0,5087 CO_2 und 0,089 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	65,88	65,64
H	4,31	4,68.

p-Nitro-p-oxydiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NO}_2)(\text{OH})$, entsteht bei der Behandlung von p-Nitro-p-amidodiphenyl mit salpetriger Säure und krystallisirt in Nadeln, die bei 170° schmelzen.

1. 0,1975 g gaben 0,4780 CO_2 und 0,0720 H_2O .

2. Auf 0,1705 g Substanz wurde so viel Zinnchlorür verbraucht, als 4,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung entspricht.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_3$	Gefunden
C	66,97	66,08
H	4,18	4,05
N	6,51	6,29.