

1) Ueber Benzidin (α -Diamidodiphenyl);
von H. Schmidt und G. Schultz.

Das aus Hydrazobenzol mit Salzsäure oder Dinitro-diphenyl (Schmelzpunkt 233°) mit Reductionsmitteln oder Diamidodiphensäure mit Kalk entstehende Benzidin ist Dipara-amidodiphenyl *), weil es durch Reduction des p-Nitro-p-

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

terem kommt aber die hier angegebene Constitutionsformel

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

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

Bestätigt wird die obige Constitutionsformel dadurch, dass 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. An-schütz und der eine **) von uns haben jedoch schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass man aus p-Bromanilin mit Natrium kein Benzidin, sondern Azobenzol erhält, und dass o-Bromanilin und m-Chloranilin unter denselben Bedingungen ebenfalls Azobenzol und keine Diphenylbasen liefern.

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

*) G. Schultz, diese Annalen **174**, 227.

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

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

wurde zuerst von P. Grieß *) 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. Grieß 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 Diphenyl-disulfosäure mit Aetzkali dar; sie unterließen 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 Grieß 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 Dicarbon-

säure eine Diparadiphenylcarbonsäure, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CO}_2\text{H} \\ |(1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, ist, da sie

durch Oxydation des Diparaditolyls, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CH}_3 \\ |(1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{CH}_3 \end{matrix}$, 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 müfste. Er fand den Schmelzpunkt seines Diphenols bei 269 bis 270°, während Lincke, das Diphenol aus Phenolparasulfosäure mit dem aus Benzidin identifizirend, 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, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{OH} \\ |(1) \\ \text{C}_6\text{H}_4(4)\text{OH} \end{matrix}$, das von Grieß aus Benzidin

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

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

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

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

) Daselbst **9, 129.

dafs einestheils dem bei 179° schmelzenden Chlorderivat die
 $C_6H_5(Cl)_2$

Constitution $\begin{matrix} | \\ C_6H_5(OH)_2 \end{matrix}$ und dem mit ihm in Beziehung stehenden
 C_6H_5

Diphenol (Schmelzpunkt 269 bis 270°) die Constitution

$C_6H_5(OH)_2$ zukommen, anderntheils, dafs beim Schmelzen von
 C_6H_5

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 besaß.

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 außer 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 (G r i e f s), oder beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat (E n g e l h a r d t und L a t s c h i n o f f), oder bei der Destillation von *Dioxyphenylbenzoësäure* mit Kalk (H. S c h m i d t und G. S c h u l t z);

2) das δ -Diphenol (Schmelzpunkt 161°) entweder bei der Behandlung von Diphenylin mit salpetriger Säure (H. S c h m i d t und G. S c h u l t z), oder beim Schmelzen von phenolparasulfo-saurem (L i n c k e) oder phenolorthosulfo-saurem (J. H e r z i g) 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 Diphenylin 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, daß auch das Azoxybenzol durch Reductionsmittel in Hydrazobenzol

*) Journal für praktische Chemie **57**, 177; diese Annalen **85**, 328.

) Diese Annalen **75, 75.

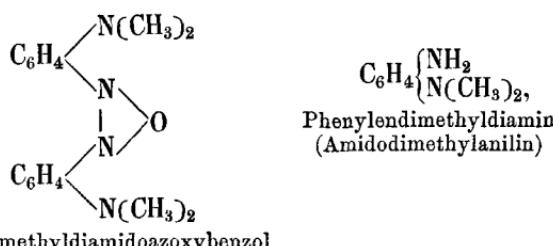
***) Zeitschrift für Chemie 1870, 267.

†) Diese Annalen **165**, 202.

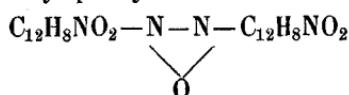
und bei Gegenwart von Säuren in Benzidin umgewandelt wird. Wir haben zwar gleichfalls mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür aus Azoxybenzol Benzidin erhalten können, aber in so geringer Menge, dass das Azoxybenzol als ein durchaus ungeeignetes Ausgangsmaterial für die Benzidindarstellung betrachtet werden 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 Paradinitroazoxodiphenyl :

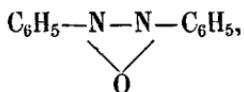


erhielt.

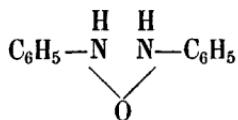
Um sich nun eine Vorstellung über den Verlauf dieser Reaction zu bilden, scheint uns die Annahme gerechtfertigt, dass bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Azoxybenzol :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 619.

**) Daselbst 10, 137.

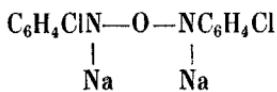


nur ein kleiner Theil des letzteren unter Abspaltung von Sauerstoff und Aufnahme von Wasserstoff in das Hydrazobenzol übergeführt wird, während der Hauptsache nach ein Zwischenproduct (*Hydrazoxybenzol*) von der Constitution :

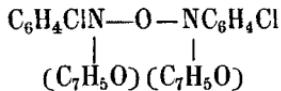


entsteht, das aber sogleich einen Zerfall in zwei Moleküle Anilin erleidet.

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



und

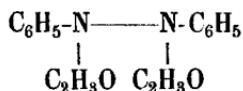


wären als Abkömmlinge des vielleicht nicht einmal existenz-fähigen Hydrazoxybenzols zu betrachten und wurden auch von ihren Entdeckern als solche angesehen. Wir haben nun gleichsam zur Bestätigung dieser Ansicht Versuche darüber ange stellt, ob die beiden Wasserstoffatome in dem Hydrazobenzol in der That durch Radicale vertretbar sind und zu diesem Zweck die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazobenzol studirt. Wie vorauszusehen 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 Umkristallisiren 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 krystallisiert aus verdünntem Alkohol in großen dicken, etwas gelblich gefärbten, bei 105° 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. Fock *) hatte die Freundlichkeit, den Körper krystallographisch zu untersuchen und theilte mir darüber folgendes mit :

Krystallsystem : rhombisch.

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

Große gelblich gefärbte Krystalle, gebildet von $m = (110)$ ∞P und $q = (011) \bar{P} \infty$ in ungefähr gleicher Größe, 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 Rasse-nack **) geprüften und modifizirten Methode, indem wir uns zuerst Azoxybenzol bereiteten und dieses durch Destillation zersetzen.

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 sie-dete. 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 durch-tränkte 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 Krystall-masse 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. Hier-durch konnte mit Leichtigkeit reines Azoxybenzol vom rich-tigen 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 har-zigen und öligen Substanzen und der oben erwähnten schwarz-

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

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

zen Säure, deren Salze in keiner Weise krystallisiert zu erhalten waren und die in ihrem Verhalten sehr an die von W. Michler *) aus Dinitrobenzoësäuren erhaltenen Diazoxybenzoësäuren 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, dass nur etwa 23 pC. des *Azoxybenzols* in *Azobenzol* verwandelt werden, während 45 pC. unverändert überdestilliren und der Rest in Anilin und dunkle kohlige Zersetzungssproducte übergeht.

Weit geeigneter ist es, *Eisenfeile* an Stelle des *Kochsalzes* anzuwenden, weil die Wärme gleichmässiger 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 salzsäuren 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, dass sie einmal schneller zum Ziele führt, dann aber auch die Umwandlung des Azobenzols weit vollständiger bewirkt. 70 g Azobenzol wurden in heissem Alkohol gelöst und allmälig am Rückfluszkühler 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 salzsäurem 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 größtentheils getrennt werden und lieferte beim Kochen mit Ammoniak und Umkristallisiren 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 ölichen 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.

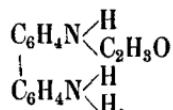
Benzidinmonochlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$. — Zinin erhielt ein in Wasser leicht lösliches, in Blättchen krystallisrendes Benzidinchlorhydrat, dem die Formel $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ zukommt und das mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag eines Platin-doppelsalzes 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 Ueberschus 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 krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt nach unseren Beobachtungen bei 317° . Bei zwei Versuchen wurden aus 50 g Benzidin und $1/2$ 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 anschiefst, besitzt die Zusammensetzung eines Monacetylbenzidins :



*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 236.

0,1872 g Substanz gaben 0,5094 CO₂ und 0,1123 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	
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 oxydiert, so entsteht unter Freiwerden von Jod *Parajodbenzoësäure*. 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 krystallisiert 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 Parajodbenzoësäure wurde in Methylalkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12 stündigem Stehen waren lange Nadeln des

Parajodbenzoësäuremethyläthers, C₆H₄^{{(4)J}_{{(1)}CO.OCH₃}, auskrystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 114° lag.

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

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₇ O ₂ J	
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 Griebs, zwei Sulfosäuren, die durch die verschie- dene Löslichkeit der Baryumsalze getrennt werden konnten. Das Kaliumsalz der, ein schwer lösliches Baryumsalz liefern- den Sulfosäure (*Dioxydiphenyltetrasulfosäure*) gab beim Schmelzen mit Kalihydrat eine feste phenolartige Substanz, die wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl ist.

Beim Versetzen der Lösung des salpetersauren Tetrazodi- phenyls mit einer *alkoholischen Lösung* von *Benzidin* fällt ein brauner, beim Anzünden verpuffender Niederschlag aus, der auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alko- holische Lösung von Benzidin entsteht. Eine *alkoholische Lösung* von *Phenol* erzeugt einen auf Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken ausfallenden Farbstoff *), welcher unlös-lich 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 Stick- stoffentwicklung ein bräunlichgelbes Pulver ab, welches zum grössten Theil aus dem schon von Griebs erhaltenen Di-

*) Ueber einen andern *Azofarbstoff* aus Benzidin vgl. P. Griebs, 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 herröhrt, 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 umkrystallisiert bildet das Diphenol weisse glänzende Blättchen, oder büschelförmig gruppierte 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 krystallisiert, wurde schon von Grieß 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 Chlor-substitutionsproduct gebildet wird.

Eine Analyse des Diphenols aus Benzidin gab folgende Zahlen.

0,2246 g Substanz gaben 0,6385 CO₂ und 0,1154 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	
C	77,42	77,53
H	5,38	5,70.

Diacetyl- γ -Diphenol, C₁₂H₈(O.C₂H₅O)₂. — Beim Kochen des γ -Diphenols mit Essigsäureanhydrid unter Rückflusfkühlung 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 CO₂ und 0,1146 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	
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 diphenyl-disulfosaures Kalium. Dasselbe gab mit schwefelsaurem Kupfer und Chlortcalcium 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, daselbe 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

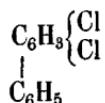
6,50.

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.

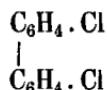
*) Latschinoff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
8, 194.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das γ -Diphenol.

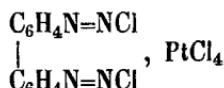
O. Döbner erhielt bei dieser Reaction ein bei 179° schmelzendes Dichlordiphenyl, dem er, wie schon oben erwähnt, nach einem Oxydationsversuche die unsymmetrische Formel :



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



entstehen müfste und zwar dasselbe, welches von Grieß durch Destillation des salzauren Tetrazodiphenylplatinchlorids :



mit Soda erhalten wurde.

Grieß 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 *) daselbe 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 Grieß'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 Grieß 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, Wassen und Umkristallisiren aus Alkohol von den letzten Spuren Jod und ölichen 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 krystallisierte.

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 ₂ CO ₂) ₂ Ba + 3½H 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, krystallisierte.

Über 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°56', 36°2' und 76°8'. Demnach wären die Krystalle asymmetrisch.

Die Analyse des *Dinitrodichlordiphenyls* gab folgende Zahlen.

0,2286 g gaben 0,3845 CO₂ und 0,0454 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₆ Cl ₂ N ₂ 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 Umkrystallisirrens 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 *Diparachlordiphenyl* 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 ließ 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 Umkristallisiren aus Alkohol wurde ein bei 126° schmelzendes kaum krystallinisches Product erhalten, dessen Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkristallisiren 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 aufgefangen :

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

Durch Umkristallisiren der Fraction 315 bis 333° aus Alkohol wurde neben in Alkohol leicht löslichen chlorhaltigen Körpern vorzugsweise das bei 148° schmelzende *Diparachlor-diphenyl* 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 *Dinitrodiparachlor-diphenyl* [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 Umkristallisiren 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*: $C_{12}H_5Cl_5$.

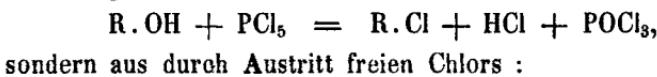
0,1317 g gaben 0,2895 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8Cl_5$	
Cl	54,36	54,37.

Döbner hat wahrscheinlich ein nicht genügend gereinigtes Präparat analysirt. Die Entstehung von *Dichlorbenzoësäure* 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 außer dem Diparachlordiphenyl noch eine ganze Reihe, wie es scheint, chlorhaltiger Substitutionsproducte des Diphenyls *) gebildet wurden. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass der Fünffach-Chlorphosphor nicht allein nach der Gleichung :



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 :

$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2 + 2PCl_5 = C_{12}H_5Cl_5 + 2POCl_3 + 2HCl$
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

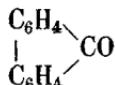
*) Die hierbei entstehenden Phosphorsäureäther des Diphenols, welche bei der Destillation im Rückstand blieben, wurden nicht untersucht.

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

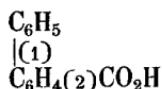
Es ist somit gelungen nachzuweisen, dass sowohl das Diphenol aus Benzidin, als das aus Diphenyldisulfosäure dieselben gut charakterisirten oben genannten Substanzen, vor Allem, worauf es hier hauptsächlich ankommt, das bei 148° schmelzende *Diparadichlordiphenyl* liefert und somit den letzten Einwand gegen die vollständige Identität der beiden Diphenole zu beseitigen. Endlich ist nachgewiesen, dass beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kali mit Kalihydrat keine molekulare 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, dass 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 Diphenylenketon :



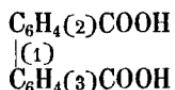
mit Aetzkali Phenylbenzoësäure :



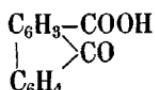
[Orthodiphenylcarbonsäure]. Dafs eine analoge Reaction auch

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 936.

bei den Derivaten des Diphenylenketons stattfinden kann, ist durch die Bildung von Isodiphensäure *):



[Orthometadiphenyldicarbonsäure] aus Diphenylenketoncarbon-säure :



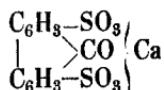
gezeigt worden.

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

Beim Erhitzen von Diphenylenketo mit einem Gemenge von gewöhnlicher und etwas rauchender Schwefelsäure auf 250 bis 260° trat Lösung ein und es entstand eine Diphenylenketondisulfosäure **), 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 Diphenosäure 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, Ansäubern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine Säure erhalten werden konnte.

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

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

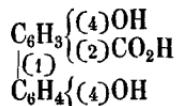
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₀ O ₄	
C	67,82	68,05
H	4,35	4,60.

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 chocoladefarbigen Niederschlag. Chlorbaryumlösung bewirkte keine Fällung. Auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem 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 Diparaoxyorthocarboxyldiphenyl :



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 hell-gelbe, 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 krystallisiert 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 $1/10$ -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.