

Das Bichromat bildet einen bräunlichen, krystallinischen Niederschlag, der sich gegen 170° zu zersetzen beginnt, ohne zu schmelzen.

0.1572 g Sbst.: 0.0422 g Cr_2O_3 .

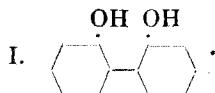
$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ber. Cr 18.0. Gef. Cr 18.4.

45. Otto Diels und Arthur Bibergeil: Zur Kenntniss des *o*-Diphenols.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

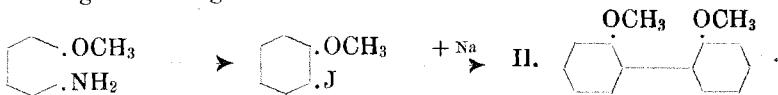
(Eingegangen am 7. Januar 1902.)

Vor Kurzem ist es Krämer und Weissgerber¹⁾ gelungen, aus der Fluorenkalischmelze ein Phenol zu isolieren, welches sich identisch erwies mit dem zuerst von Hodgkinson und Matthews²⁾, später von Limpricht³⁾ dargestellten 2.2'-Dioxybiphenyl:



Hr. Prof. Krämer⁴⁾ hat uns die nähere Untersuchung des interessanten Körpers freundlichst überlassen, und wir wollen im Folgenden unsere Resultate mittheilen.

Dass der Verbindung wirklich die Formel eines *o*-Diphenols zukommt, geht aus dem sehr glatten Uebergang in das bekannte Diphenylenoxyd hervor, der sich unter der Wirkung wasserabspaltender Mittel vollzieht, und den bereits Krämer und Weissgerber⁵⁾ beobachtet haben. — Als zweiten Beweis können wir die Thatsache anführen, dass der von uns dargestellte Dimethyläther des *o*-Diphenols identisch mit einem Producte ist, welches Jannasch und Kölitz⁶⁾ auf folgendem Wege erhielten:



Weiterhin haben wir die Einwirkung verschiedener Dihalogenide, nämlich des Methylenjodids, Aethylenbromids und Trimethylenbromids

¹⁾ Diese Berichte 34, 1662 [1901]. ²⁾ Chemical Society 1882 I, 168.

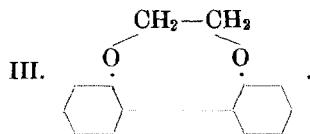
³⁾ Ann. d. Chem. 261, 332 [1891].

⁴⁾ Hrn. Prof. Krämer, der uns jederzeit in der liberalsten Weise mit Material unterstützt hat, sagen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ Diese Berichte 31, 1745 [1898].

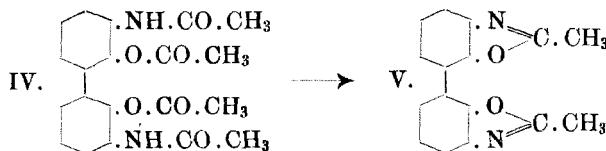
auf das neutrale Kaliumsalz des *o*-Diphenols untersucht und beobachteten, dass nur das Aethylenbromid ein wohlcharakterisiertes Product liefert, nämlich einen octocyclischen Aether von folgender Zusammensetzung:



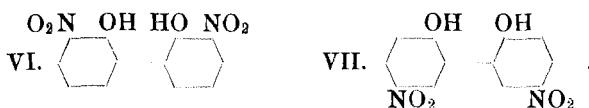
Mit Methylenjodid und Trimethylenbromid dagegen entstehen nur amorphe und unschmelzbare Substanzen.

Bei der Einwirkung der Halogene in der Kälte treten zwei, in der Wärme vier Halogenatome substituierend in das Molekül des *o*-Diphenols ein. —

Aehnlich ist die Wirkungsweise der Salpetersäure: Beim Nitiren unter Kühlung erhält man ein Gemisch zweier isomerer Dinitroverbindungen, die sich in die entsprechenden 2-Aminophenole überführen lassen. Von diesen erweist sich das eine als Orthoverbindung, denn sein Tetraacetylderivat liefert bei der Destillation unter Abspaltung von Essigsäure eine Anhydrobase:



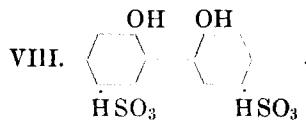
Der diesem Amin zu Grunde liegende Nitrokörper muss daher ebenfalls ein *o*-Substitutionsproduct sein, und man ist berechtigt, die isomeren Verbindungen als *p*-Derivate zu betrachten. So kommt man für die beiden Dinitrodiphenole zu folgenden Formeln:



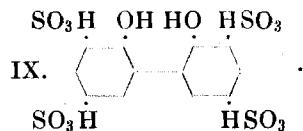
Erwärm't man das in der Kälte erhaltenen Nitrigemisch mit Salpetersäure, so entsteht eine Tetranitroverbindung, deren Nitrogruppen also in Ortho- und Para-Stellung zu den Hydroxylen stehen müssen, und welche bei der Reduction das entsprechende, sehr zersetzbliche Tetramin liefert. —

Bei der gemässigten Sulfurirung des *o*-Diphenols gewinnt man eine Disulfosäure, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure in

die oben erwähnte Nitroverbindung VII übergeht. Die Sulfogruppen sind also in *p*-Stellung zu den Hydroxylen eingetreten:



Bei höherer Temperatur (150°) treten zwei weitere Sulfogruppen ein, und da die so entstehende Tetrasulfosäure durch Salpetersäure in das bereits erwähnte Tetranitrodiphenol verwandelt wird, so muss ihr folgende Constitution zukommen:



o-Diphenol. (Formel I.)

Das Rohproduct, wie es uns zur Verfügung stand, bildet grosse, bräunliche, sehr spröde Krystalle. Zur Reinigung genügt eine einmalige Destillation, wobei das Diphenol als farbloses Oel übergeht, welches sofort in prächtigen, weissen Krystallen von charakteristischem, etwas an die Indole erinnerndem Geruch erstarrt. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt der Körper gegen 103° zu sintern und schmilzt bei 109° (corr.). Der Siedepunkt liegt unter 755 mm Druck bei 325—326° (F. g. i. D.). In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich, wird aber in der Siedehitze ziemlich reichlich gelöst, und beim Erkalten krystallisiert ein Hydrat des *o*-Diphenols aus, welches bei etwa 71—73° schmilzt und sehr leicht unter Verwitterung in die wasserfreie Verbindung übergeht. Eisenchlorid erzeugt in der kaltgesättigten, wässrigen Lösung eine dunkelviolette Färbung.

Von Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig wird das Diphenol bereits in der Kälte leicht aufgenommen, dagegen sehr schwer von Petroläther, von dem es etwa 120 Theile in der Siedehitze zur Lösung gebraucht. Löst man die Verbindung in wenig Aether, fügt viel Petroläther hinzu und lässt möglichst langsam verdunsten, so erhält man sie in ausserordentlich regelmässig ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln von lebhaftem Glanze.

o-Diphenoldimethylätther. (Formel II.)

Man löst 1 Theil *o*-Diphenol in 2 Mol.-Gew. Kalhydrat und wenig Wasser, versetzt mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Jodmethyl und digerirt das Gemisch im Einschlussrohr unter häufigem Umschütteln etwa 1 Stunde bei 100°. Der bei dieser Behandlung resultirende Dimethylätther erwies sich als identisch mit dem von Jannasch

und Kölitz¹⁾ dargestellten Präparat, denn er schmolz bei 154—155° und zeigte bei 766 mm den Sdp. 307—308° (corr.); während die eben genannten Autoren als Schmp. 155°, als Sdp. 299.5—301° angeben.

Analysirt wurde eine Probe des reinen, destillirten Productes:

0.1589 g Sbst.: 0.4437 g CO₂, 0.0874 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.63, » 6.31.

o-Diphenoläthylenäther. (Formel III.)

Man erhitzt ein Gemisch von 5 g Diphenol, 4 g Kaliumhydrat, 20 g. Wasser und 5 g Aethylenbromid im Einschlusserohr 15 Stunden unter Umschütteln auf 140—150°. Während dieser Zeit verwandelt sich das bewegliche Aethylenbromid in ein schwer flüssiges Oel. Das Reactionsgemisch wird ausgeäthert, der Aether verdampft, der Rückstand mit wenig warmem Alkohol versetzt und erkalten gelassen. Läuft man nun mit einem Krystall, wie man ihn durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält, so scheidet sich die neue Verbindung in glänzenden, weissen, spindelförmigen Nadeln ab. Zur Analyse wurden diese noch einmal aus wenig heissem Alkohol umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1160 g Sbst.: 0.3358 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.25, H 5.66.

Gef. » 78.95, » 5.88.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1602 g Sbst., 7.114 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung: 0.582°. Mol.-Gew. C₁₄H₁₂O₂. Ber. 212. Gef. 197.3.

Der Schmelzpunkt des Aethylenäthers liegt bei 98° (corr.).

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Aether.

o-Diphenol-dicarbanilsäureester, [C₆H₄.O.CO.NH.C₆H₅]₂.

2 g *o*-Diphenol werden in 4 ccm trocknem Benzol gelöst und mit 2.5 g Phenylcyanat im geschlossenen Rohr 15 Stunden im Wasserbade erhitzt. Verdampft man hierauf das Benzol, so hinterbleibt ein zähes Oel, welches nach tagelangem Stehen im Vacuum völlig kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung löst man den Rückstand am besten aus heissem, verdünntem Alkohol um, wobei das Urethan in prächtigen Nadeln auskrystallisiert, welche scharf bei 144—145° (corr.) schmelzen. Sie wurden zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1835 g Sbst.: 0.4950 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.2289 g Sbst.: 12.7 ccm N (14°, 770 mm).

C₂₆H₂₀O₄N₂. Ber. C 73.58, H 4.72, N 6.60.

Gef. » 73.57, » 4.93, » 6.61.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1745 [1898].

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich dagegen in Petroläther.

Dibrom-*o*-diphenol, [C₆H₃(OH)Br]₂.

2 g *o*-Diphenol, gelöst in 20 ccm Chloroform, werden mit einer Mischung von 3.5 g Brom und 20 ccm Chloroform langsam versetzt, wobei sofort Bromwasserstoffentwickelung eintritt und ein Theil des Reactionsproductes schon während der Operation krystallinisch ausfällt. Wenn alles Brom eingetragen ist, verdunstet man das Chloroform im Vacuum bis auf einen kleinen Rest und saugt das Rohproduct ab. Ausbeute 2.4 g (statt 2.75). — Zur Analyse wurde das Product aus verdünntem Alkohol umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1990 g Sbst.: 0.3050 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 0.2150 g AgBr.

C₁₂H₈O₂Br₂. Ber. C 41.86, H 2.33, Br 46.51.

Gef. » 41.80, » 2.50, » 46.21.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Bromkörper bei 188—189° (corr.). Er ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Eisessig, etwas schwerer in Chloroform. Von Alkalien wird er leicht aufgenommen und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Tetrabrom-*o*-diphenol, [C₆H₂(OH)Br₂]₂.

Eine Auflösung von 2 g *o*-Diphenol in 20 ccm Eisessig versetzt man mit 7 g Brom und kocht am Rückflusskühler, bis das Brom völlig verbraucht ist. Die Bildung des Tetrabromderivats verläuft fast quantitativ, und beim Erkalten des Reactionsgemisches krystallisiert der grösste Theil der Verbindung aus. Um diese völlig rein zu gewinnen, wird sie einmal aus heissem, 95-procentigem Alkohol umgelöst und bildet dann schöne, seidenglänzende Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz gab folgende Zahlen:

0.2224 g Sbst.: 0.2272 g CO₂, 0.0338 g H₂O. — 0.1310 g Sbst.: 0.1884 g AgBr.

C₁₂H₆O₂Br₄ + H₂O. Ber. C 27.69, H 1.54, Br 61.54.
Gef. » 27.86, » 1.69, » 61.20.

0.2624 g Sbst. verloren bei 110°: 0.0089 g H₂O.

C₁₂H₆O₂Br₄ + H₂O. Ber. H₂O 3.46. Gef. H₂O 3.39.

0.2049 g trockne Sbst.: 0.2176 g CO₂, 0.0258 g H₂O.

C₁₂H₆O₂Br₄. Ber. C 28.69, H 1.20.
Gef. » 28.96, » 1.40.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt der Bromkörper bei 204—205° (corr.). Er ist in Wasser fast unlöslich, wird dagegen

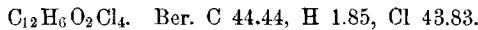
leicht von absolutem Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, etwas schwieriger von Chloroform und nur sehr wenig von Petroläther aufgenommen. Gegen Alkalien verhält sich die Verbindung wie das Dibromid.

Tetrachlor-o-diphenol, [C₆H₄(OH)Cl₂]₂.

Die Einwirkung des Chlors auf das o-Diphenol verläuft so energisch, dass uns nur die Darstellung eines Tetrachlorderivates in ganz reinem Zustande gelang.

In eine Lösung von 1 g o-Diphenol in 10 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung so lange Chlor eingeleitet, bis sich eine weisse, krystallinische Masse, abscheidet. Man filtrirt diese ab und krystallisiert sie aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther um, wobei sich das Tetrachlorderivat in schönen Nadeln abscheidet, die der entsprechenden Bromverbindung sehr ähnlich sind. — Die Ausbeute ist fast quantitativ. — Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1884 g Sbst.: 0.3054 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 0.2290 g Ag Cl.



Gef. » 44.21, » 2.09, » 43.78.

Der Schmelzpunkt der Chlorverbindung liegt bei 178° (corr.).

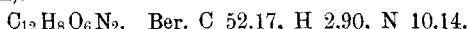
Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind völlig analog denen des entsprechenden Bromkörpers. Löst man die Substanz in wenig Benzol und versetzt mit Petroläther, so kann man sie in besonders schönen Krystallen gewinnen.

3.3'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl. (Formel VI.)

2 g o-Diphenol werden in 10 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung 1.5 ccm Salpetersäure (1.4), die man mit dem doppelten Volumen Eisessig verdünnt hat, langsam hinzugefügt. Die Lösung färbt sich sofort tief rothbraun, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung gelber Krystalle, welche schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Die Krystalle werden abgesaugt, auf Thon getrocknet und mit siedendem, absolutem Alkohol aufgenommen. Hierbei gehen beide Nitroverbindungen in Lösung, beim Erkalten scheidet sich indessen nur die o-Nitroverbindung in gelbbraunen, feinen Nadeln ab, deren Menge stets nur etwa 20 pCt. vom Gewichte des angewandten Diphenols beträgt.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1347 g Sbst.: 0.2584 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 776 mm).



Gef. » 52.32, » 3.26, » 10.16.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Nitroverbindung bei 189—190° (corr.). Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlich löslich in heissem Benzol und Eisessig.

In verdünnten Alkalien löst sie sich leicht zu einer blutrothen Flüssigkeit, aus welcher concentrirte Kalilauge das Kaliumsalz in tief rothen, der Chromsäure sehr ähnlichen Nadeln ausfällt. Auch von Alkohol wird das Salz aufgenommen und durch Aether wieder in rothen Flocken abgeschieden, welche schnell erhitzt, heftig explodiren. Sowohl das feste Salz, wie seine wässrige Lösung werden durch Kohlensäure unter Abscheidung der freien Nitroverbindung zerlegt.

3,3'-Diamino-2,2'-dioxy-diphenyl.

Man löst 1.2 g des eben beschriebenen Nitrokörpers in 100 ccm siedendem Alkohol, und fügt zu der siedenden Lösung 3.1 g Zinn und rauchende Salzsäure bis zur Lösung des Metalles hinzu. Die zuerst braune Lösung ist dann nahezu farblos geworden. Man destillirt den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird im Vacuum soweit eingedampft, bis sich das salzaure Salz der neuen Verbindung in gefärbten Krystallen abscheidet. Zur Reinigung löst man diese in wenig Wasser, fügt etwas Alkohol und dann rauchende Salzsäure hinzu, wobei farblose Krystalle ausfallen. Das so dargestellte Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, und gab folgende Analysenzahlen:

0.1729 g Sbst.: 12.6 ccm N (15.5°, 757 mm).

$C_{12}H_{14}O_2N_2Cl_2 + 2H_2O$. Ber. N 8.62. Gef. N 8.48.

0.2110 g Sbst. verloren bei 110° 0.0235 g H_2O .

Ber. 2 H_2O 11.08. Gef. 2 H_2O 11.04.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie die Halogen-Bestimmung wurden mit wasserfreier Substanz ausgeführt:

0.2204 g Sbst: 0.4012 g CO_2 , 0.0982 g H_2O . — 0.1810 g Sbst.: 0.1771 g AgCl.

$C_{12}H_{14}O_2N_2Cl_2$. Ber. C 49.83, H 4.84, Cl 24.57.

Gef. » 49.65, » 4.94, » 24.21.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol spielend löslich. Zur Darstellung der freien Base löst man es in wenig Wasser, fällt mit einer concentrirten Natriumsulfatlösung das Aminophenol aus, löst es in wenig Ammoniak und scheidet es durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure wieder ab. So gewinnt man es in farblosen Nadeln, die sich an der Luft unter Oxydation bald färben. Da sich die freie Base nicht umkristallisiren lässt, so wurde das auf die eben beschriebene Weise resultirende Rohproduct über Schwefelsäure getrocknet und direct analysirt:

0.2120 g Sbst.: 23.0 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 12.96. Gef. N 12.85.

Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt die Verbindung bei etwa 190° an sich zu bräunen und schmilzt bei 227° (corr.) unter starker Zersetzung.

Tetraacetyl-3.3'-diamino-2.2'-dioxy-diphenyl. (Formel IV.)

1 g des eben beschriebenen, salzsauren Salzes wird mit 1.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man filtrirt sodann, engt das Filtrat stark ein und zerstört den Rest des Essigsäureanhydrids durch wiederholtes Eindampfen mit absolutem Alkohol. Es bleibt eine weiche, von Natriumacetatkristallen durchsetzte Masse zurück, die man mit verdünnter Salzsäure verreibt und erwärmt. Zunächst geht alles in Lösung, bald jedoch scheidet sich der Acetylkörper in farblosen, spindelförmigen Kristallen aus, die, einmal aus heissem Methylalkohol umgelöst, völlig rein sind. — Ausbeute 1 g. — Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet:

0.1626 g Sbst.: 0.3714 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 769 mm).

C₂₀H₂₀O₆N₂. Ber. C 62.50, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 62.29, » 5.48, » 6.95.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 242° (corr.). Sie ist in Alkohol und Eisessig leicht, wenig in Aether löslich. Bestes Krystallisationsmittel ist Methylalkohol, der den Körper in der Kälte nur wenig, reichlich dagegen in der Siedehitze aufnimmt.

Bi-(μ -methylbenzoxazol). (Formel V.)

Man unterwirft 0.6 g der Tetraacetylverbindung in einem ganz kleinen Kölbchen der Destillation. Zunächst entweicht Essigsäure, dann beginnt der Rückstand zu sieden, und es gehen einige Tropfen eines kaum gefärbten, schnell erstarrenden Oels über, dessen Gewicht etwa 0.3 g beträgt. Zur Analyse wurde das Destillat aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1451 g Sbst.: 13.0 ccm N (19°, 768 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₂. Ber. N 10.61. Gef. N 10.41.

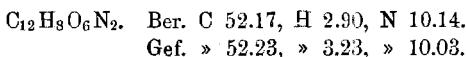
Die vorliegende Anhydrobase schmilzt scharf bei 150° (corr.). Sie löst sich leicht in heissem Benzol, Methyl- und Aethyl-Alkohol und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in hübschen Täfelchen. Als schwache Base löst sich die Verbindung zwar in verdünnter Salzsäure, doch wird sie durch Wasser unverändert aus der salzsauren Lösung wieder ausgefällt.

5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl. (Formel VII.)

10 g o-Diphenol, gelöst in 30 ccm Eisessig, werden ziemlich rasch mit einem Gemisch von 7.5 ccm Salpetersäure (1.4) und 5 ccm Eis-

essig unter Eiskühlung zusammen gebracht. Nach einigem Stehen wird das rotbraune Nitrirungsproduct filtrirt, auf Thon gepresst und dann 6—7 Mal mit je einem Liter Wasser ausgekocht. Bei dieser Behandlung bleibt die bereits beschriebene *o*-Dinitroverbindung unge löst zurück, während der isomere Körper sich im Wasser löst und beim Erkalten vollständig in gelben, krystallinischen Flocken ausfällt. Ausbeute 4—5 g. Zur Reinigung löst man ihn in möglichst wenig heissem Alkohol und setzt in der Hitze Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Die so resultirenden, gelbbraunen Nadeln wurden zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet:

0.1521 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 764 mm).



Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Verbindung bei ungefähr 210° sich dunkel zu färben und zersetzt sich bei höherer Temperatur völlig. Zwischen 240° und 250° scheint sie zu schmelzen, doch ist eine scharfe Beobachtung wegen der dunklen Farbe nicht möglich.

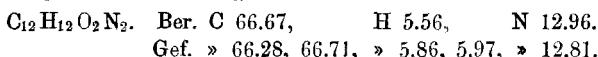
In heissem Wasser ist der Nitrokörper sehr schwer löslich. Leicht wird er dagegen von Alkohol, Aether und Eisessig, fast garnicht von Petroläther aufgenommen.

Das Kaliumsalz, welches eine dunkelrotbraune Farbe besitzt, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich und explodirt beim Erhitzen.

5.5'-Diamino-2,2'-dioxy-diphenyl.

Man löst 5 g des eben beschriebenen Nitrokörpers in 100 ccm siedendem Alkohol und reducirt ihn mit 3.1 g Zinn und der nöthigen Menge starker Salzsäure in der bei der isomeren Nitroverbindung angegebenen Weise. Auch die Verarbeitung des Reactionsgemisches ist dieselbe. Beim Eindampfen der Lösung des Hydrochlorates kry stallisiert dieses in graue gefärbten, zu kugligen Aggregaten verwachsenen Nadeln aus. Diese filtrirt man ab, löst sie in Wasser und behandelt mit Thierkohle. Aus der so gereinigten Salzlösung fällt man die freie Base durch eine concentrirte Natriumsulfitlösung in schwach violettgefärbten, auch in trocknem Zustande beständigen Nadeln aus. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1139 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1182 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 764 mm).



Beim raschen Erhitzen beginnt die Base bei 200° sich zu bräunen und schmilzt bei 246° (corr.) zu einer braunen Flüssigkeit. Sie lässt sich nicht umkristallisiren, da sie von den organischen Lösungsmitteln nicht genügend aufgenommen wird. — Das salzaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber durch rauchende Salzsäure aus seiner concentrirten, wässrigen Lösung langsam gefällt und bildet dann farblose, spindelförmige Nadeln, die sich an der Luft grau färben und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen.

**3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl,
[.C₆H₂(OH)(NO₂)₂]₂.**

Man löst 1 g *o*-Diphenol in 5 ccm Eisessig und versetzt unter Eiskühlung mit einer Mischung von 3 ccm Salpetersäure (1.4) und 2 ccm Eisessig. Nachdem sich unter Dunkelfärbung das Gemisch der beiden isomeren Dinitroverbindungen gebildet hat, erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei unter Entweichen brauner Dämpfe eine ziemlich heftige Reaction stattfindet. Die Flüssigkeit entfärbt sich fast völlig, und es scheiden sich schöne, hellgelbe Krystalle von eigenthümlich blattartiger Structur ab. — Ausbeute 70 pCt. der Theorie.

Das so erhaltene Rohproduct schmilzt bei $243-246^{\circ}$, ist nahezu rein und wurde direct analysirt.

0.1986 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0305 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 754 mm).

C₁₂H₆O₁₀N₄. Ber. C 39.34, H 1.64, N 15.30.
Gef. » 39.63, » 1.71, » 15.40.

Das Nitroproduct wird sehr wenig von Wasser, schwer von Alkohol und Aether, leicht dagegen von heissem Benzol, Eisessig und Essigester aufgenommen. Zum Zwecke der Reinigung löst man den Körper am besten in möglichst wenig heissem Eisessig und verdünnt mit 50-prozentiger Essigsäure. So erhält man ihn ganz rein vom Schmelzpunkt $248-249^{\circ}$ (corr.). — Von stark verdünnter Kalilauge wird die Tetranitroverbindung mit brauner Farbe gelöst, und durch Hinzufügen von concentrirter Kalilauge erhält man das Kaliumsalz in kleinen, hellrothen Nadeln, die, trocken erhitzt, heftig explodiren.

3.3'.5.5'-Tetraamino-2.2'-dioxy-diphenyl.

1 Theil der eben beschriebenen Tetranitroverbindung wird in 30 Theilen Alkohol suspendirt und mit 6 Mol.-Gew. Zinn unter allmählicher Zugabe von Salzsäure in der früher angegebenen Weise reducirt und weiter verarbeitet. Man gewinnt so das Hydrochlorat des Tetraaminophenols in grau oder violett gefärbten Krystallen. Die Reinigung des Salzes, die wegen seiner Zersetlichkeit schwierig ist, wird wie bei dem Diaminophenol vorgenommen. Zur Analyse wurde

es im Vacuum über Schwefelsäure und schliesslich kurze Zeit bei 110° getrocknet. Die Verbrennung der Substanz geht nur äusserst langsam vor sich, und in Folge dessen sind die Analysenzahlen nicht ganz genau.

0.2030 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.2021 g Sbst.: 0.2671 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 25.8 ccm N (18° , 766 mm).

C₁₂H₁₈O₂N₄Cl₄. Ber. C 36.74, H 4.59, N 14.29.
Gef. » 36.06, 36.04, » 4.75, 5.39, » 13.63.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz, ohne zu schmelzen.

Die freie Base entsteht durch Fällen der wässrigen Lösung des Salzes mit Natriumsulfit in kleinen, gefärbten Nadeln, die sich an der Luft bald unter völliger Schwarzfärbung zersetzen. Die Base lässt sich nicht umkristallisiren, und da sie außerdem die gleiche, enorme Schwerverbrennlichkeit zeigt wie ihr Hydrochlorat, so waren auch ihre Analysenzahlen nur annähernde.

2,2'-Dioxy-diphenyl-5,5'-disulfosäure. (Formel VIII.)

10 g *o*-Diphenol werden mit 20 ccm gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure verrieben, wobei sich die Masse spontan erwärmt. Man digerirt nun noch kurze Zeit bei $50-60^{\circ}$, bis nahezu alles gelöst ist. Hierauf wird das Sulfurirungsgemisch mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem Bleicarbonat in der Wärme behandelt und filtrirt. Das Filtrat engt man auf ein kleines Volumen ein, filtrirt von der kry stallinischen Abscheidung und verdampft zur Trockne. Nun erwärmt man den Rückstand mit wenig Wasser gelinde und filtrirt abermals. In dem Filtrate ist ein reines Bleisalz gelöst, welches beim lang samen Verdunsten des Lösungsmittels in grossen, stark glänzenden Krystallen sich abscheidet. Seine Menge beträgt 26 g = 80 pCt. der Theorie. Es enthält 5 Moleküle Krystallwasser, die es bei 110° völlig abgiebt. Da indessen das wasserfreie Salz sehr hygroskopisch ist, so wurden die Analysen mit lufttrockner Substanz ausgeführt:

0.3398 g Sbst.: 0.2760 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.4923 g Sbst.: 0.2310 g PbSO₄. — 0.4771 g Sbst.: 0.2254 g PbSO₄.

C₁₂H₈O₈S₂Pb + 5H₂O. Ber. C 22.46, H 2.81, Pb 32.29.
Gef. » 22.15, » 2.97, » 32.02, 32.28.

0.5383 g Sbst. verloren bei 110° 0.0743 g H₂O.

C₁₂H₈O₈S₂Pb + 5H₂O. Ber. H₂O 14.04. Gef. H₂O 13.80.

0.1775 g trockne Sbst.: 0.0982 g PbSO₄.

C₁₂H₈O₈S₂Pb. Ber. Pb 37.57. Gef. Pb 37.80.

Das Natriumsalz der Sulfosäure, welches man aus dem Bleisalz durch Umsetzung mit der berechneten Menge Natriumcarbonat dar stellt, bildet in Wasser ungemein lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche, schiefe abgeschnittene Tafeln.

Die freie Säure lässt sich in der üblichen Weise aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff isoliren. Sie hinterbleibt nach dem Verdampfen

des Wassers als farbloser, saurer Syrup, der erst nach tagelangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und bei häufigem Reiben mit einem Glasstab krystallisiert. Die Krystalle sind hart, zerfließlich, haben einen röthlichen Schimmer und erscheinen unter dem Mikroskop als schief abgeschnittene Tafeln.

Die wässrige Lösung der Sulfosäure giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. — Vermischt man die wässrige Lösung mit verdünnter Salpetersäure und überlässt das Gemisch einige Tage sich selbst, so scheidet sich das 5,5'-Dinitro-*o*-diphenol ab, welches durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als solches identifizirt wurde.

2,2'-Dioxy-diphenyl-3,3',5,5'-tetrasulfosäure. (Formel IX.)

5 g *o*-Diphenol werden mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Bleicarbonat in der Siedehitze behandelt. Da indessen das Bleisalz der Tetrasulfosäure in Wasser schwer löslich ist, muss man den Niederschlag von Blei-Sulfat und -Carbonat mit viel heissem Wasser auskochen. Die wässrigen Filtrate werden eingedampft und scheiden bereits in der Wärme mikroskopische Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{14}S_4Pb_3 + 10H_2O$ aus. Daneben entsteht in sehr geringer Menge eine in Wasser leicht lösliche Bleiverbindung, welche aus einem sauren Bleisalz der Tetrasulfosäure bestehen dürfte.

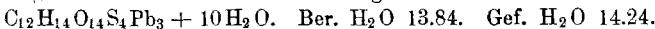
Analysirt wurde das lufttrockne, neutrale Bleisalz:

0.3124 g Sbst.: 0.1285 g CO_2 , 0.0415 g H_2O . — 0.3475 g Sbst.: 0.2442 g $PbSO_4$.

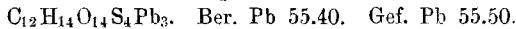


Gef. » 11.22, » 1.48, » 48.01.

0.3490 g Sbst. verloren bei 170° 0.0497 g H_2O .



0.3006 g trockne Sbst.: 0.2442 g $PbSO_4$.



Die aus dem Bleisalz isolirte, freie Sulfosäure bildet einen stark sauren, ausserordentlich hygroskopischen Syrup, der im Vacuum über Phosphorperoxyd zu einer spröden, durchsichtigen Masse erstarrt und an der Luft sofort wieder zerfliesst.

Auch in der wässrigen Lösung dieser Sulfosäure erzeugt Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. Erwärmst man die Sulfosäure mit wenig Wasser und concentrirter Salpetersäure, so erscheinen nach kurzer Zeit die charakteristischen Krystalle der bereits beschriebenen Tetranitroverbindung, welche durch den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse als solche erkannt wurde.

Die Untersuchung des *o*-Diphenols wird fortgesetzt.