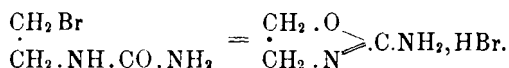


nunmehr glatt in wenig kaltem Wasser. Dieselbe Umwandlung erleidet sie beim Schmelzen und beim Erwärmen mit Wasser. Das Produkt der Umwandlung kann aus seiner Lösung in Alkohol durch Essigester in kurzen Prismen abgeschieden werden, die bei 106° schmelzen und an der Luft zerfließen. Sie sind nach der Analyse:

0.2794 g Subst. verbrauchten 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ Ag.

$C_2H_7N_2OBr$. Ber. Br 47.91. Gef. Br 47.24,

isomer mit dem Bromäthyl-harnstoff und bestehen aus Äthyl-harnstoff-Bromhydrat, das wie folgt entstanden ist:



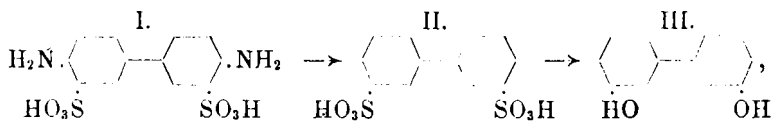
Die wäßrige Lösung des Bromhydrats gibt mit Natriumpikrat das Pikrat vom Schmp. $186-188^{\circ}$).

122. W. Borsche: Zur Kenntnis des *m, m'*-Diphenols.

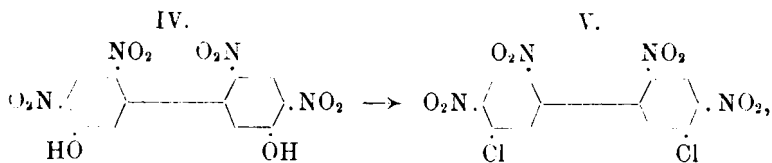
[Aus dem Allgem. Chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Mai 1917.)

Im Anschluß an die verschiedenen Umwandlungen des *o, o'*- und *p, p'*-Diphenols, über die ich mit B. G. B. Scholten zusammen vor kurzem¹⁾ an dieser Stelle berichtete, habe ich gelegentlich auch einige Versuche mit *m, m'*-Diphenol (III.) ausgeführt, das aus Benzidin-disulfosäure (I.) durch Entamidieren und Kalischmelze der restierenden Diphenyl-*m, m'*-disulfosäure (II.) ohne allzu große Schwierigkeit gewonnen werden kann:



bisher aber noch kaum näher untersucht worden ist. Veranlaßt wurde ich dazu vor allem durch die Hoffnung, vom *m, m'*-Diphenol aus über die Tetranitroverbindung IV hinweg bequemer zum Tetranitro-*m, m'*-dichlor-diphenyl V. gelangen zu können:



¹⁾ S. Gabriel, B. 22, 1151 [1889].

²⁾ B. 50, 596 [1917].

als auf dem neulich angegebenen Wege. Diese Hoffnung hat sich aber nicht erfüllt; es hat sich vielmehr gezeigt, daß man umgekehrt Tetranitro-*m,m'*-diphenol in größerer Menge am besten aus der Dichlorverbindung bereitet.

Das Ausgangsmaterial für meine Versuche verdanke ich der Freundlichkeit der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. Ich habe die mir von ihnen gütigst zur Verfügung gestellte Benzidin-disulfosäure in Anlehnung an die Angaben von G. Schultz und W. Kohlhaus¹⁾ folgendermaßen auf *m,m'*-Diphenol verarbeitet:

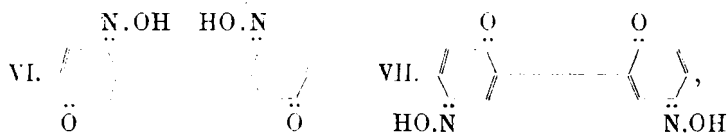
In einem Becherglas von etwa 4 l Inhalt wurden 103 g Benzidin-disulfosäure mit 24 g Ätznatron in 900 ccm Wasser gelöst; dazu wurden 42 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser und dann, unter mäßiger Kühlung mit Eiswasser, 750 ccm verdünnter Schwefelsäure = 210 g SO_4H_2 gefügt. Die anfangs ziemlich lebhafte Gasentwicklung hörte bald auf. Es entstand eine dunkelrote Lösung, aus der sich das Tetrazosulfat allmählich als hellrotbrauner, krystallinischer Schlamm absetzte. Nach 24 Stdn. konnte die Hauptmenge der Mutterlauge davon durch Dekantieren, der Rest durch Absaugen getrennt werden. Der Filtrerrückstand wurde noch feucht in 200 ccm Alkohol, die sich in einem 2-l-Becherglas befanden, eingetragen und durch Zusatz einiger Messerspitzen Gattermannschen Kupferpulvers zersetzt. Nachdem die von starker freiwilliger Erwärmung und lebhaftem Aufkochen begleitete Stickstoffabspaltung beendet war, wurde filtriert, mit 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung neutralisiert, auf dem Wasserbade eingetrocknet und das zurückbleibende rohe diphenyl-*m,m'*-disulfosaure Natrium schließlich bei 150° völlig entwässert. Die Ausbeute daran betrug in der Regel 65–70 g.

50 g davon wurden feingepulvert in kleinen Portionen in 250 g Ätzkali eingerührt, die mit 10 ccm Wasser geschmolzen und auf 250° erhitzt waren. Jede Portion rief eine von merklicher Temperaturerhöhung begleitete lebhafte Reaktion hervor. Als alles eingetragen war, wurde die Schmelze noch etwa 10 Minuten auf der ursprünglichen Temperatur erhalten, erkalten gelassen und in 1½ l Wasser gelöst. Rauchende Salzsäure fällte daraus das entstandene *m,m'*-Diphenol als schwarzbraunes, zähes Harz. Ein Teil der darin enthaltenen Verunreinigungen blieb bereits beim Aufnehmen mit Äther (750 ccm) zurück; der Rest konnte durch Destillation der ätherlöslichen Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck leicht entfernt werden. Unter 18 mm ging die Hauptmenge des *m,m'*-Diphenols bei

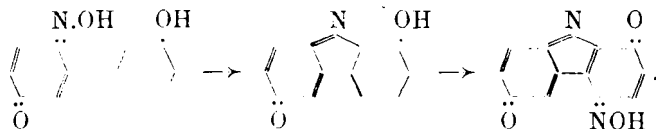
¹⁾ B. 39, 3341 [1906].

247° als farbloses Öl über, das meist glasig erstarrte, beim Erwärmen mit Benzol aber schnell krystallin wurde und dann, übereinstimmend mit den Angaben von Schultz und Kohlhaus, bei 123—124° schmolz; Ausbeute etwa 12 g.

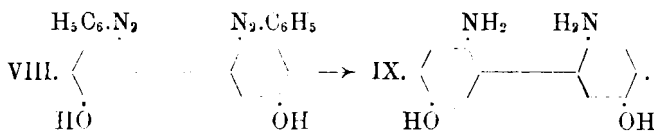
m-Kresol reagiert mit salpetriger Säure bekanntlich merklich schwieriger als *o*-Kresol unter Bildung des zugehörigen Toluchinonoxims. Es war also nicht ohne weiteres vorherzusagen, ob sich *m,m'*-Diphenol unter denselben Bedingungen wie *o,o'*-Diphenol in ein Dichinon-dioxim VI verwandeln lassen würde. In der Tat erhielt



ich bei einigen Vorversuchen in dieser Richtung nur eine geringe Menge eines braunen Krystallpulvers (aus je 1.86 g 0.2—0.4 g), das sich zudem trotz weitgehender äußerer Ähnlichkeit mit Dichinon-5,5'-dioxim (VII.) nicht als das erwartete Isomere erwies, sondern anscheinend 1 Mol. Wasser weniger enthielt. Denn seine Zusammensetzung entsprach nicht der Formel $C_{12}H_8O_4N_2$, sondern nahezu der Formel $C_{12}H_6O_3N_2$. Die Reaktion zwischen *m,m'*-Diphenol und salpetriger Säure vollzieht sich demnach, da die Verbindung alkalilöslich ist, vielleicht in folgender Weise:



Ich habe aber diese Vermutung einstweilen experimentell nicht weiter nachgeprüft, sondern mich begnügt, festzustellen, daß Dichinon-2,2'-dioxim so nicht glatt zu erhalten ist, und bin bei der Darstellung von 2,2'-Diamino-5,5'-dioxy-diphenyl (IX.) statt dessen ausgegangen von 2,2'-Dibenzolazo-5,5'-dioxy-diphenyl (VIII.):



2,2'-Dibenzolazo-5,5'-dioxy-diphenyl, $C_{24}H_{18}O_2N_4$, bekam ich in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie, als ich 3.72 g *m,m'*-Diphenol, die mit 6.4 g Ätznatron in 130 ccm Wasser gelöst waren, bei 0° mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid in 70 ccm Wasser versetzte. Am nächsten Tage wurde filtriert und durch Einleiten von CO_2 gefällt. Dabei schied sich

zunächst ein rotbraunes, zähflüssiges Harz ab, das sich nach und nach orange-gelb färbte und erhärtete. Durch häufiges Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol von Verunreinigungen befreit, bildete es schließlich dunkelgelbe, zu festen Krusten vereinigte Blättchen vom Schmp. 181°.

0.1822 g Subst.: 23.6 ccm N (25°, 744 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 14.21. Gef. N 14.19.

Sehr viel leichter als die Disazoverbindung selbst ist ihr Dimethyläther zu reinigen. Er fällt in orangeroten Flocken aus, wenn man Dibenzolazo-*m,m'*-dioxydiphenyl in 10-prozentiger Natronlauge mit einem reichlichen Überschuß von Dimethylsulfat schüttelt, ist kaum löslich in Alkohol, mäßig leicht in heißem Eisessig und krystallisiert daraus in breiten, roten, bei 160° schmelzenden Nadeln.

2.2'-Diamino-5.5'-dioxy-diphenyl, $C_{12}H_{12}O_2N_2$.

Wenn man eine heiße Lösung von 1 g Dibenzolazo-dioxy-diphenyl in 40 ccm 2-prozentiger Natronlauge durch Eintragen von Natriumhydrosulfit entfärbt, trübt sie sich milchig und setzt beim Erkalten allmählich das gesuchte Aminophenol in farblosen Blättchen und gelblichen Körnern ab. Sie färben sich an der Luft bald braun und werden leicht von heißem Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, dagegen nicht merklich von Äther und Benzol aufgenommen. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol, dem etwas schwellige Säure hinzugefügt war, bildeten sie farblose, kleine Prismen, die sich bei 225° unter Dunkelfärbung und Zersetzung verflüssigten.

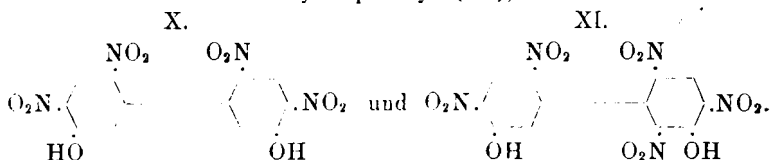
0.1445 g Subst.: 0.3508 g CO_2 , 0.0788 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 66.61, H 5.80.

Gef. » 66.21, » 6.10.

Nitrierte Abkömmlinge des *m,m'*-Dioxy-diphenyls.

- a) Tetranitro-*m,m'*-dioxy-diphenyl (X.) und Pentanitro-*m,m'*-dioxy-diphenyl (XI.),



3.72 g *m,m'*-Diphenol wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur langsam mit 20 ccm Eisessig + 20 ccm Salpetersäure (D. 1.395) versetzt.

Die Mischung erwärmte sich ziemlich stark und färbte sich tiefbraun, hellte sich aber nach einigen Minuten wieder auf und schied

zugleich eine geringe Menge gelber Nadelchen ab. Ohne Rücksicht darauf wurde das Ganze eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie sich unter lebhafter Stickoxyd-Entwicklung wieder lösten. Dann ließ ich erkalten, rührte in 400 ccm Wasser ein und krystallisierte die dabei ausfallenden eigelben Flocken¹⁾ wiederholt aus verdünntem Alkohol um. Sie zerfielen dabei in zwei verschiedene Verbindungen. Die schwerer lösliche bildete flache, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 208.5° und erwies sich bei der Analyse als Tetranitro-*m, m'*-dioxy-diphenyl:

0.1554 g Sbst.: 0.2260 g CO₂, 0.0242 g H₂O.

C₁₂H₆O₁₀N₄. Ber. C 39.34, H 1.65.

Gef. » 39.66, » 1.74.

Aus den Mutterlangen davon schieden sich beim Verdunsten gelbliche Körnchen ab. Sie schmolzen nach wiederholtem Umlösen aus einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Salzsäure unter lebhaftem Aufschäumen bei 248° und waren der Formel C₁₂H₃(OH)₂(NO₂)₄ entsprechend zusammengesetzt:

0.1608 g Sbst.: 0.2064 g CO₂, 0.0234 g H₂O.

C₁₂H₃O₁₂N₅. Ber. C 35.02, H 1.23.

Gef. » 35.01, » 1.62.

Die Ausbeute an Tetranitroverbindung ist bei dem eben beschriebenen Verfahren wenig befriedigend. Sie beträgt nur 0.5—0.7 g und läßt sich auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen nicht wesentlich verbessern. Dagegen wird sie beinahe quantitativ, wenn man vom Tetranitro-*m, m'*-dichlor-diphenyl ausgeht und dieses unter Verwertung einer gelegentlichen Beobachtung von Kym²⁾ mit der doppelten Menge wasserfreien Natriumacetats und der vierfachen Menge Acetamid eine Stunde auf 200° erhitzt. Man bekommt dabei eine homogene, dunkelbraune Schmelze, die beim Erkalten krystallin erstarrt und sich bis auf einen ganz geringen Rückstand in 50 ccm warmem Wasser löst. Aus dem Filtrat davon fällt verdünnte Salpetersäure gelbliche Krystallflocken von reinem Tetranitro-*m, m'*-diphenol.

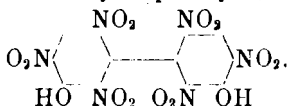
Tetranitro- und Pentanitro-*m, m'*-diphenol werden nicht nur von Alkalihydroxyd-, -carbonat- und -acetat-Lösungen, sondern auch von heißem Wasser mit intensiv gelber Farbe aufgenommen, daraus durch Mineralsäuren aber ebenso wie aus den Salzlösungen unter Entfärbung wieder abgeschieden. Sie lösen sich ferner reichlich in warmem

¹⁾ Ein Teil der Pentanitroverbindung bleibt in der wäßrigen Flüssigkeit gelöst und krystallisiert daraus erst nach starkem Einengen.

²⁾ B. 32, 3539 [1899].

Alkohol und in Aceton (in diesen wie in Wasser die Tetranitroverbindung schwerer als das Pentanitroderivat!), weniger leicht in Eisessig und Benzol, fast gar nicht in Äther und Chloroform (in diesen die Pentanitroverbindung schwerer als das Tetranitroderivat!).

b) Hexanitro-*m,m'*-dioxy-diphenyl (»Dipikrinsäure«).



Trägt man *m,m'*-Diphenol in kleinen Mengen in gut gekühlte reine Salpetersäure ein, so wird es ohne allzu heftige Begleiterscheinungen gelöst, aber dennoch größtenteils verharzt und im übrigen wieder nur in Pentanitroderivat verwandelt. Hexanitro-*m,m'*-diphenol bekommt man erst, wenn man das Ausgangsmaterial (3.72 g) zunächst bei Wasserbad-Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure (20 ccm) sulfuriert und dann zu dem ziemlich zähflüssigen Reaktionsprodukt unter Wasserkühlung langsam ein Gemisch von Salpetersäure (4 ccm D. 1.48 genügt!) und Schwefelsäure (6 ccm) zufließen läßt. Jeder Tropfen der Mischung bewirkt eine ziemlich lebhaftere Reaktion, und nach wenigen Minuten beginnt unter starker Schaumentwicklung die Abscheidung bräunlicher Flocken von Dipikrinsäure, durch die die Masse bald zu einem dicken Brei erstarrt. Er wird schließlich noch eine Stunde aufs siedende Wasserbad gestellt und nach dem Erkalten in 200 ccm Eiswasser eingetragen. Ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes bleibt darin gelöst, die Hauptmenge (6.2 g) setzt sich schnell zu gut filtrierbaren Flocken zusammen. Nach dem Absaugen und Trocknen bildet es ein mattgelbes Pulver, das sich fast ohne Rückstand in der hundertfachen Menge heißen Benzols löst und daraus in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln zurückerhalten wird. Sie verändern sich bis 270° erhitzt nicht sichtlich, schmelzen aber auf dem Platinspatel über freier Flamme unter Feuererscheinung und Verpuffung.

0.1216 g Sbst.: 20.1 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{12}H_4O_4N_6$. Ber. N 18.46. Gef. N 18.46.

Reines Hexanitro-*m,m'*-diphenol schmeckt im ersten Augenblick sauer, dann bitter. Es löst sich spielend leicht mit intensiv gelber Farbe in Wasser, Alkohol und Aceton, mit schwächerer Färbung in Eisessig, wenig und fast farblos in trockenem Benzol, Äther und Chloroform. Die Lösungen in Wasser und Eisessig werden durch verdünnte Mineralsäuren entfärbt und gefällt. Alkalizusatz vertieft die Färbung der ersteren, liefert aber auch in großem Überschuß keinen Niederschlag der zugehörigen Salze.

Hexabrom-*m, m'*-dioxy-diphenyl, $C_{12}H_4O_2Br_6$.

0.93 g *m, m'*-Diphenol wurden in 45 ccm Eisessig mit 5 g Brom und einigen Stückchen Eisendraht bis zum Verschwinden der Bromdämpfe am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen und mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Dabei fiel das Bromierungsprodukt als schweres, bräunliches, schnell erstarrendes Öl aus. Es löste sich spielend leicht in Methylalkohol, krystallisierte daraus in weißen, aus winzigen Nadeln zusammengesetzten Körnchen und schmolz bei 196°.

0.1594 g Sbst.: 0.2726 g AgBr.

$C_{12}H_4O_2Br_6$. Ber. Br 72.71. Gef. Br 72.78.

123. P. Karrer: Über einige neue Verbindungen mit der *d*-Glucose.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

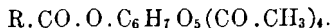
(Eingegangen am 10. Mai 1917).

In Fortführung der Versuche¹⁾ über die Änderung der therapeutischen Wirkung physiologisch-aktiver Substanzen bei Einführung von Zuckerresten, wurde versucht, einfache Carbonsäureester der *d*-Glucose, also Verbindungen der allgemeinen Formel:



herzustellen.

Als Darstellungsmethode wählte ich den Umsatz der Silbersalze der Carbonsäuren mit Aceto-bromglucose in indifferenten Lösungsmitteln bei Siedehitze. Hierbei bilden sich die Tetraacetylverbindungen der gesuchten Ester:



Diese krystallisieren oft sehr schön. Leider gelang es mir aber in keinem Falle, die Verseifung dieser Ester so zu leiten, daß nur die Acetylgruppen abgespalten wurden, immer erfolgte die Verseifung an der Carbonsäuregruppe leichter. Bei Verwendung von Ammoniak als Verseifungsmittel entstehen dabei schon in der Kälte die Amide der Carbonsäuren. Mit Alkalien werden die Carbonsäuren regeneriert.

Wenn also das beabsichtigte Resultat nicht ganz erreicht wurde, so wurde dabei doch eine andere bemerkenswerte Beobachtung gemacht.

¹⁾ B. 49, 1644 [1916].