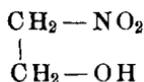
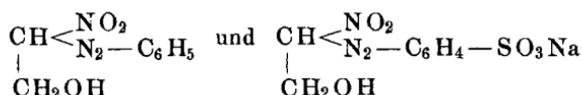


im chemisch reinen Zustande darstellt. Durch Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether kann aus ihr ein mit Wasser mischbares Oel isolirt werden, dessen Analyse die Formel:



bestätigte und welches sich durchaus wie ein Alkohol verhält. Derselbe ist durch die Bildung schöner Azofarbstoffe ausgezeichnet, unter welchen die Verbindungen:



rein erhalten und analysirt worden sind.

Mit der eingehenden Untersuchung des Nitroalkohols sind wir zur Zeit beschäftigt.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

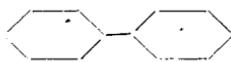
### 651. H. Schütz: Untersuchungen über Derivate des *p*-Diphenols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

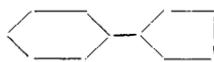
(Eingegangen am 20. December.)

Die im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Abhandlung von Kunze über Nitroparadiphenole veranlasst mich in Kürze über die Resultate einer Untersuchung zu berichten, welche ich auf Veranlassung von Professor Zincke unternahm; durch dieselben kann ich die erwähnte Mittheilung nicht allein bestätigen, sondern auch bezüglich der Tetranitroverbindung ganz wesentlich ergänzen.

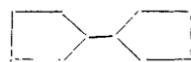
Ebenso wie man von Derivaten des Naphtalins zu solchen des Indens, von denen des Benzols zu R-Pentenderivaten gelangt, so durfte man erwarten von Diphenylabbkömmlingen zu Verbindungen aus der Reihe des Phenylpentens und Di-R-Pentens zu kommen:



Diphenyl



Phenylpenten



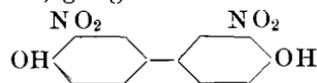
Di-R-Penten.

Phenole und namentlich leicht *o*-Amidophenole können in der Weise umgewandelt werden.

Die erste solcher Umwandlungen wurde von Zincke bei dem Dichlor- $\beta$ -naphthochinon eingehend untersucht und erklärt, und war dadurch der Anstoss zu einer Reihe von Untersuchungen gegeben, welche zum grössten Theil in diesen Berichten bereits veröffentlicht worden sind.

Mir wurde zunächst die Aufgabe zu Theil, diejenigen Derivate des Diphenyls kennen zu lernen, welche als Ausgangspunkt für die Umwandlung des Diphenyls in dem erwähnten Sinne dienen konnten, in erster Linie also die Dioxy- und die *m*-Amidooxyverbindung. Als Ausgangspunkt diente das leicht aus Benzidin darstellbare *p*-Diphenol (Schmelzpunkt 269—270°).

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenol, in Eisessig gelöst und in der Kälte, wurde das in rothgelben, goldglänzenden Nadeln

krystallisirende *m*-Dinitro-*p*-Diphenol  erhalten, welches in Alkohol unlöslich, in Eisessig nur schwer löslich ist und bei 280° schmilzt (Kunze 272°).

Die aus demselben mit Essigsäureanhydrid dargestellte Diacetylverbindung bildet strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 215°; die Benzoylverbindung krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 206°; beide sind in heissem Eisessig leicht löslich.

Das aus dem Dinitrodiphenol durch Reduction mit Zinnchlorür gewonnene Chlorhydrat des Diamidodiphenols  $C_{12}H_6(NH_2)_2(OH)_2 \cdot 2HCl$  bildet farblose in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Schwefelsäure versetzt eine Ausscheidung des in Nadelchen krystallisirenden Sulfats  $C_{12}H_6(NH_2)_2(OH)_2 \cdot H_2SO_4$ . Das Pikrat der Base krystallisirt in warzenförmig gruppirten Nadeln aus Alkohol. Ein gut charakterisirtes Platindoppelsalz der Base konnte nicht erhalten werden; die Base selbst ist an der Luft wenig beständig, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Diazotirt liefert das Diamidodiphenol eine Verbindung, welche chlorfrei und explosiv ist; wegen der letzteren Eigenschaft habe ich dieselbe nicht analysirt, in Uebereinstimmung mit Kunze, welcher die explosive Eigenschaft nicht erwähnt, schreibe ich ihr jedoch die Con-

stitution eines Bisdiazodiphenols  $N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N \end{array} C_6H_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N \end{array} N$  zu; die Verbindung bildet mit Alkohol und Aether aus der salzsauerer Lösung gefällt dunkelrothe, metallglänzende Nadeln. Ihre Umwandlung in ein Tetraoxydiphenyl gelang leider nicht, beim Kochen mit Wasser entstand eine gefärbte wenig charakterisirte Verbindung. Mit Natriumsulfit liefert die Diazoverbindung ein in gelben Nadeln krystallisirendes diazosulfonsaures Salz.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Diamidodiphenol erhielt ich ein Diacetyldiamidodiphenol,  $C_{12}H_8(OH)_2(NHCOOH)_2$ ; es bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ ; es ist in Alkalien löslich, in Säuren unlöslich. Kunze erhielt offenbar unter wenig abweichenden Versuchsbedingungen eine Tetracetylverbindung. Mit Acetylchlorid auf  $150^{\circ}$  erhitzt liefert das Diamidodiphenol das auf anderem Wege von Kunze gewonnene Diäthényldiamidodiphenol; nach meinen Beobachtungen bildet es Nadeln vom Schmelzpunkt  $195^{\circ}$  (Kunze  $193^{\circ}$ ). Es ist in Alkalien unlöslich, in Säuren dagegen löslich, mit Salzsäure erhitzt wird es in salzsaures Diamidodiphenol zurückverwandelt; seine Entstehung entscheidet die Constitution des Dinitrodiphenols, wie schon Kunze angiebt.

Den Schmelzpunkt des durch Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf *p*-Diphenol in der Wärme entstehenden Tetranitrodiphenols fand ich bei  $225^{\circ}$  (Kunze  $220^{\circ}$ ). Charakteristisch für dasselbe ist ein in Natronlauge schwer lösliches neutrales Natriumsalz,  $C_{12}H_4(NO_2)_4(O Na)_2$ , welches rothe, glänzende Nadelchen bildet; es löst sich in warmem Wasser auf und beim Erkalten krystallisirt das saure Natriumsalz  $C_{12}H_4(NO_2)_4(O Na)OH$  in braunrothen Nadeln.

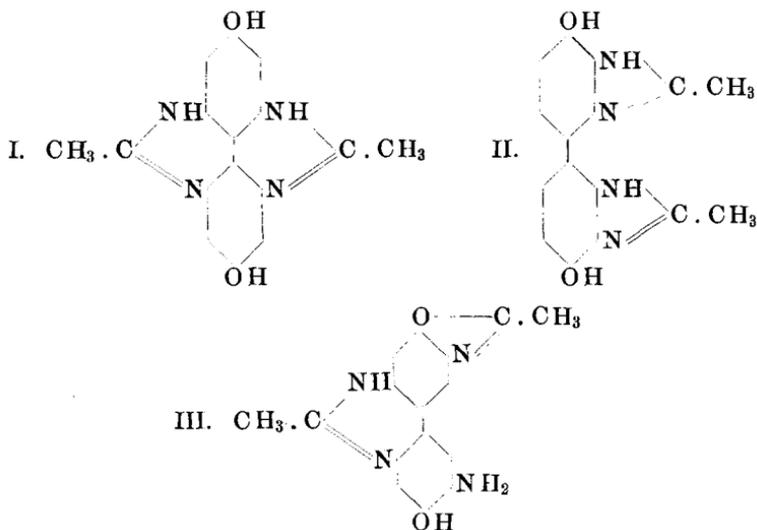
Mit Essigsäureanhydrid gekocht, entsteht aus dem Tetranitrodiphenol die Diacetylverbindung  $C_{12}H_4(NO_2)_4(OCOCH_3)_2$ , welche gelbe schwerlösliche Nadeln bildet und bei  $236^{\circ}$  schmilzt.

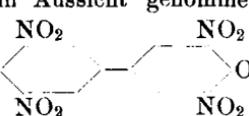
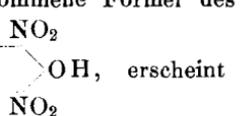
Das durch Reduction des Nitrokörpers erhaltene Tetramidodiphenol bildet ein Chlorhydrat,  $C_{12}H_4(OH)_2(NH_2)_4 \cdot 4HCl \cdot 4H_2O$ ; das Krystallwasser entweicht nicht ohne Zersetzung des Salzes. Das aus dem Chlorhydrat gewonnene Sulfat des Tetramidodiphenols,  $C_{12}H_4(OH)_2(NH_2)_4 \cdot H_2SO_4$ , bildet weisse Nadeln, das Pikrat krystallisirt in rothgelben Nadeln. Das Chlorplatinat ist sehr unbeständig. Die freie Base bildet, durch Soda gefällt, silberglänzende, sehr unbeständige Blättchen.

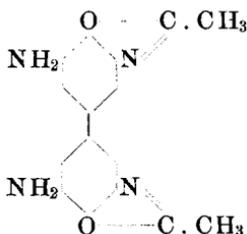
Längere Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert die Base ein Hexaacetyltetramidodiphenol,  $C_{12}H_4(NHCOCH_3)_4(OCOCH_3)_2$ , in Form eines weissen krystallinischen Pulvers; sein Schmelzpunkt liegt bei etwa  $300^{\circ}$ .

Beim Erwärmen mit Natronlauge geht die Hexaacetylverbindung in Lösung und es entsteht die in glänzenden Nadelchen krystallisirende Tetraacetylverbindung,  $C_{12}H_4(NHCOCH_3)_4(OH)_2$ , deren Schmelzpunkt bei  $280^{\circ}$  liegt. Bei längerem Behandeln mit Natronlauge geht die Reaction weiter und es entsteht eine unbeständige, krystallisirende Verbindung, in welcher ich ein Diacetylderivat vermute.

Acetylchlorid wirkt auf das Tetraamidodiphenol in anderer Weise ein, es entsteht keine der beschriebenen Acetylverbindungen, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}N_4O_2$ . Ihre Bildungsweise wird also durch folgende Gleichung ausgedrückt:  $C_{12}H_4(OH)_2(NH_2)_4 + 2CH_3COCl = C_{16}H_{14}N_4O_2 + 2H_2O + 2HCl$ . Durch längeres Kochen mit Salzsäure kann diese Verbindung in salzsaures Tetraamidodiphenol zurückverwandelt werden, in Alkalien ist sie löslich; es ist also merkwürdiger Weise mindestens eine der beiden Hydroxylgruppen intact geblieben und können also wahrscheinlich nur folgenden Formeln in Betracht kommen:



Die von Kunze in Aussicht genommene Formel des Tetra-nitrodiphenols,  $OH$    $NO_2$ ,  $NO_2$    $OH$ , erscheint weniger wahrscheinlich, da dieselbe zu einer Aethenylverbindung von folgender Formel:



führen würde, welche in Alkalien nicht löslich sein kann. Da nun bei Eintritt einer Nitrogruppe diese sich neben Hydroxyl stellt, so erscheint

die Formel II wohl als die wahrscheinlichste, doch werde ich die Verbindung jedenfalls noch einer genaueren Untersuchung unterziehen, um festzustellen, ob eine oder beide Hydroxylgruppen intact geblieben sind.

Aus dem Mitgetheilten erhellt, in welcher Weise das oben angegebene Problem zu lösen sein wird; ein Dibrenzcatechin scheint nicht zugänglich zu sein und wird man also die Amidoxyverbindung als Ausgangspunkt für die Umwandlung in Ketonderivate des Diphenyls ins Auge fassen müssen.

### 652. W. Ostwald: Ueber die Isomalsäure.

(Eingegangen am 29. December.)

Die täglich sich vermehrende Zahl neuer organischer Verbindungen wird schon längst von den beteiligten Fachgenossen mit etwas gemischten Gefühlen betrachtet. Um so ungetheilter wird, hoffe ich, die Genugthuung sein, wenn einmal der entgegengesetzte Vorgang eintritt und einige Stoffe, die bisher in der Litteratur ein unangefochtenes Dasein geführt haben, in das Reich der Schatten verwiesen werden.

Unter den Präparaten, welche aus den Sammlungen des früher von O. L. Erdmann geleiteten chemischen Laboratoriums gegenwärtig an mein Institut übergegangen sind, fand sich ein mit »Isomalsäure, Kämmerer« gezeichnetes Glas, welches Krystalle einer schwach bräunlich gefärbten Substanz enthielt. Da es mit dieser Säure eine eigene Bewandniss hat — dieselbe ist überhaupt nur ein einziges Mal beobachtet worden und darauf gleich auf immer verschwunden<sup>1)</sup> — so interessirte es mich, ihre elektrische Leitfähigkeit festzustellen, um aus derselben Schlüsse auf ihre Natur ziehen zu können.

Zunächst handelte es sich um die Ermittlung der Basicität der Isomalsäure. Ihr Entdecker Kämmerer giebt ihr die Formel  $C_4H_6O_5$  und betrachtet sie als zweibasische Säure. Durch die Bestimmung der Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes konnte ich die Richtigkeit dieser Annahme leicht entscheiden, da nach einer von mir früher gefundenen und noch unlängst von neuem bestätigten Gesetzmässigkeit<sup>2)</sup> die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 139, 257. 1866.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 105 und 2, 901.