

Silbernitrat und Quecksilberchlorid erzeugen in der wässrigen Lösung farblose, krystallinische Niederschläge, von welchen die Silberverbindung in der Wärme ziemlich leicht, die Quecksilberverbindung erheblich schwerer löslich ist.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der Hülfe der HHrn. DDr. P. Hunsalz, F. Hübner und F. Lehmann erfreut, wofür ich denselben gerne meinen Dank ausspreche.

438. Carl Bülow und Ulrich von Reden:

Beiträge zur Kenntniss der 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-säure (3.8-Diamido-2.9-diphensäure, o-Diamidodiphensäure, Benzidin-o-dicarbon-säure).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. October.)

Die 1874 von Peter Griess¹⁾ hergestellte und später von Löwenherz²⁾ analysirte 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-säure (3.8-Diamido-2.9-diphensäure, o-Diamidodiphensäure, Benzidin-o-dicarbon-säure) hat in neuerer Zeit für die Technik eine gewisse Bedeutung erlangt, da sie zur Darstellung des schönen substantiven Baumwollfarbstoffes Naphtylblau 2 B³⁾: $\text{auxo-n-1.8-Benzoylamidonaphtol-5-sulfosäure-NH.R.OH}$ [azo-3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-säure-azo] $\text{auxo-n-1.8-Benzoylamidonaphtol-5-sulfosäure-NH.R.OH}$ Verwendung findet. Ausserdem sind durch Patent 43524⁴⁾ einige weitere Combinationen ihrer Tetrazoverbindung mit Aminen und Phenolen bekannt geworden, und durch die oben erwähnte Griess'sche Abhandlung weiss man, dass die tetrazotirte 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-säure und durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Kohlen-säureabspaltung in 3.8-Diamidodiphenyl (Benzidin) übergeht.

Man stellt die Rohsäure am besten nach den Angaben obiger Patentschrift durch alkalische Reduction der o-Nitrobenzoësäure und Umlagerung der erhaltenen Hydrazoverbindung durch Kochen mit concentrirter Salzsäure dar, wäscht dann das salzsaure Salz mehrere Male gut mit 20-proc. Salzsäure aus, zerlegt es durch Zusatz von viel Wasser, filtrirt die zeisiggrüne 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1612.

²⁾ Diese Berichte 25, 2797.

³⁾ Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, Theil II, S. 461. Otto Wiegand, Leipzig 1899.

⁴⁾ Derselbe, S. 451.

säure ab und reinigt sie durch mehrmaliges Lösen in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit Essigsäure.

Sie lässt sich in salzsaurer Suspension durch Zusatz von genügend Natriumnitrit leicht in ihre Tetrazoverbindung überführen, deren Chlorhydrat sich aus concentrirten, sauren Lösungen in braungelben Blättchen abscheidet. Löst man die Letzteren in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit einer Mischung von Alkohol und Aether, so erhält man nach mehrmaliger Wiederholung des Processes eine gut krystallisirende, chlorfreie Substanz, welche als ein inneres Salz der 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonsäure aufzufassen ist. Aus ihr bildet sich durch Kochen mit absolutem Alkohol die Diphenyl-2.9-dicarbonsäure vom Schmp. 339—341°. Leitet man in die methyl- oder äthyl-alkoholischen Lösungen dieser Säure gasförmige Salzsäure ein, so wird sie in die entsprechenden Diphenyl-2.9-dicarbonsäureester übergeführt.

Lässt man eine Lösung der 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonsäure in siedende, verdünnte Mineralsäure eintropfen, so entsteht die ihr entsprechende, bei 302—305° schmelzende Disalicylsäure, welche sich als nicht identisch erwiesen hat mit der aus *p*-Dioxydiphenyl und Kohlensäure nach dem Verfahren von R. Schmitt und Curt Kretschmar¹⁾ hergestellten *p*-Diphenoldicarbonsäure, da deren Schmp. bei 131° liegt.

Aus der 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonsäure kann man ferner nach bekannter Methode das Perbromid und aus ihm die 3.8-Diazazoimidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure gewinnen; lässt man sie in essigsaurer Lösung auf überschüssigen Acetessigester einwirken, so entsteht der als (*aa*)-Disazofarbstoff aufzufassende Acetessigester [azo - 3.8 - Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure - azo] Acetessigester.

Auf ähnlichem Wege gelangt man zur entsprechenden Malonsäureesterverbindung, für deren Hydrazonnatur jedoch die ausgezeichnet hervorzurufende Bülow'sche Reaction spricht.

Reducirt man in geeigneter Weise die 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonsäure, so gelangt man zur Diphenyl-3.8-dihydrazin-2.9-dicarbonsäure, welche alle charakteristischen Eigenschaften der aromatischen Hydrazine zeigt, in ihrem sonstigen Verhalten sich aber sehr dem Hydrazin der Anthranilsäure²⁾ nähert, da auch sie durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in eine Verbindung übergeht, die Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt, durch nochmalige Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure aber wieder activirt werden kann.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2703.

²⁾ Diese Berichte 13, 680.

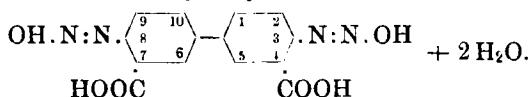
Durch Condensation der obigen Dihydrazindicarbonsäure mit Aceton gelangten wir zur Diacetondiphenyl-3.8-dihydrazon-2.9-dicarbonsäure.

Schüttelt man 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Benzoylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid, so bilden sich die 3.8-Dibenzoyl- bzw. 3.8-Diacetyl-Amidodiphenyl-2.9-dicarbonsäuren.

Die Reindarstellung einiger der genannten Verbindungen ist ihrer Schwerlöslichkeit oder Empfindlichkeit wegen nicht gerade einfach, und dem entsprechend lassen die Ausbeuten häufig zu wünschen übrig.

Experimenteller Theil.

3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonsäure,



5 g feinst verriebene 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure werden in 20 ccm conc. Salzsäure und 80 ccm Wasser heiss gelöst. Man filtrirt und tetrazotirt bei 10—15° durch Zusatz von 12.8—13 ccm einer 20-procentigen Natriumnitritlösung. Die zunächst blau gewordene, dann rothbraune Flüssigkeit wird zum Schluss der Reaction hellgelb. Beim Abkühlen scheidet sich ein braungelbes, krystallinisches Salz aus, das in Wasser leicht löslich ist. Versetzt man seine wässrige Lösung mit Aetheralkohol, so fällt eine hellgelb krystallinische, noch chlorhaltige Substanz aus, die nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation chlorfrei geworden ist, woraus sich ergibt, dass das gleichzeitige Vorhandensein von orthoständigen Carboxylgruppen die Basicität der Diazoniumgruppe beträchtlich abschwächt. Das durch dies Verhalten bewiesene Dissociationsbestreben, zusammen mit dem durch Verbrennung und Stickstoffbestimmung ermittelten Befunde von Wassermolekülen in der untersuchten Substanz, lässt den Schluss erlaubt erscheinen, dass in ihr die freie Tetrazoverbindung obiger Formel vorliegt und nicht etwa ihr inneres Anhydrid.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 45.89, H 3.82, N 15.3.

Gef. » 45.84, » 3.59, » 15.8.

Sie hält sich, im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Wochen lang ganz gut und ist nur schwach explosiv, da sie gegen Schlag unempfindlich ist und beim langsamen Erhitzen auf dem Platinblech ohne Knall verpufft. Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol geht sie in die von P. Griess beschriebene¹⁾ Diphenyl-2.9-dicarbonsäure vom

¹⁾ Diese Berichte 21, 983.

Schmp. 339—341° über, aus der man leicht durch Erhitzen mit Kalkhydrat das bei 71° schmelzende Diphenyl herstellen kann.

Diphenyl-2.9-dicarbonsäuremethylester.

0.7 g reine Diphenyl-2.9-dicarbonsäure werden in absolutem Alkohol gelöst und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Aus der eingeeengten Lösung scheidet sich der Ester in regelmässigen Krystallen ab, die abgesaugt und mit Ligroin gewaschen werden. Man krystallisiert ihn nun durch Lösen in möglichst wenig absolutem Aether oder Benzol und Füllen mit Ligroin. Schmp. 100—102°.

Der Ester lässt sich durch Kochen mit Natronlauge leicht verseifen; aus der verdünnten, alkalischen Lösung kann man dann die Diphenyl-2.9-dicarbonsäure durch Essigsäure niederschlagen.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.1, H 5.2.

Gef. » 70.8, » 5.6.

Ganz ähnlich wird der

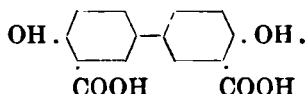
Diphenyl-2.9-dicarbonsäureäthylester

erhalten. Er besitzt den Schmp. 68°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin und ebenso leicht verseifbar wie der Methylester.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.0.

Gef. » 72.03, » 6.2.

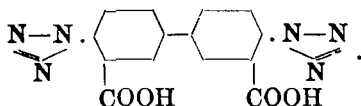
3.8-Dioxydiphenyl-2.9-dicarbonsäure (Disalicylsäure),



Man löst chlorfreie Tetrazoverbindung der 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure in einprocentiger Schwefelsäure und lässt die filtrirte Lösung eintropfen in stark siedende, einprocentige Schwefelsäure. Den unter Stickstoffentwicklung sich ausscheidenden Niederschlag krystallisiert man mehrere Male unter Zusatz von fein gepulverter, gereinigter Thierkohle um, indem man immer wieder mit wenig Wasser ausfällt. Das durch Auflösen dieses Productes in Natriumacetat zu gewinnende Natriumsalz der Disalicylsäure wird schliesslich mit Wasser aufgenommen, und letztere durch Salzsäure ausgefällt. Die so gereinigte 3.8-Dioxydiphenyl-2.9-dicarbonsäure schmilzt bei 302—305°, ist gut löslich in Aether und Eisessig, schwer bzw. unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit Kalkhydrat fein verrieben und im Röhrchen erhitzt, liefert sie unter Kohlensäureabspaltung das Griess'sche 3.8-Dioxydiphenyl.

$C_{14}H_{10}O_6$. Ber. C 61.3, H 3.7.
Gef. » 60.99, 61.3, » 4.2, 4.2.

3.8-Disdiazoidimidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure,



Die aus 7 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure gewonnene, krystallinische Tetrazoverbindung löst man in möglichst wenig kaltem Wasser, filtrirt und lässt einlaufen in 30 ccm einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Perbromid wird decantirt, mit Ammoniak übersättigt und das krystallinische Ammoniumsalz der 3.8-Disdiazoidimidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure mit Alkoholäther bis zum farblosen Ablauf gewaschen. Dann löst man es in Wasser, fällt durch Salzsäurezusatz und trocknet die gut gewaschene Substanz im Dunkeln im Exsiccator über Schwefelsäure. Zur Analyse wurde die Disdiazoidimidoverbindung in kaltem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallinisch ausgeschieden. Sie hat eine graugrüne Farbe, ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwer bezw. unlöslich in Benzol und Ligroin und zersetzt sich, ohne eigentlich zu schmelzen, bei 165°.

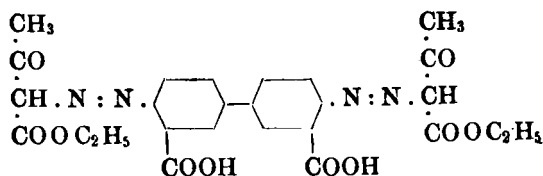
$[C_{14}H_8N_6O_4]$. Ber. C 51.9, H 2.5, N 25.9.
Gef. » 52.0, » 2.6, » 25.4.

ν -Phenol-OH[azo-3.8-diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure-azo] ν -Phenol-OH.

Eine aus 1.7 g der Diamidosäure hergestellte Tetrazolösung lässt man unter guter Kühlung in eine concentrirte, sodaalkalische Lösung von 2.5 g krystallisirtem Phenol einlaufen. Nach 24-stündigem Rühren verdünnt man wegen der Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes der Substanz mit Sodalösung, filtrirt, presst, löst in Wasser und fällt die Disazofarbstoffsäure durch Zusatz von Salzsäure aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen verwandelt man sie durch Lösen in Kalkwasser in ihr Calciumsalz, das durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol ziegelroth krystallinisch ausgefällt wird. Nach nochmaliger Wiederholung desselben Reinigungsprocesses schlämmt man in Alkohol auf, zerlegt das Salz durch Salzsäurezusatz, filtrirt und wäscht bis zur völligen Aschenfreiheit mit verdünnter Salzsäure nach. Der (aa)-Disazofarbstoff ist leicht löslich in verdünntem Alkali, etwas löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

$[C_{26}H_{18}N_4O_6 + 2H_2O]$. Ber. C 60.2, H 4.25, N 10.8.
Gef. » 60.2, » 4.5, » 10.9.

Acetessigester[azo-3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure-azo]-Acetessigester,



Die wässrige, aus 7 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure hergestellte Lösung der krystallinischen Tetrazoverbindung trägt man in die auf 5—10° abgekühlte Lösung von 12 g Acetessigester in 100 ccm 10-procentige Natriumacetatlösung und 500 ccm Wasser ein. Lässt man nach tüchtigem Durchschütteln die schnell gelb werdende Flüssigkeit stehen, so erstarrt sie zu einer steifen, gallertartigen Masse. Nach 24-stündiger Ruhe fügt man 100 ccm verdünnte Essigsäure hinzu, erhitzt langsam zum Kochen, filtrirt und presst.

Ueber die färbenden Eigenschaften der Verbindung theilt uns die Direction der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gütigst das Folgende mit:

»Der zur Prüfung überlassene Farbstoff liegt in seinen Eigenschaften zwischen den substantiven und sauren Producten. Seine Affinität zur Baumwollfaser ist eine sehr geringe und ohne praktische Bedeutung. Für Wolle erfordert derselbe ziemlich viel Aufmerksamkeit und lässt sich daher schwer mit anderen Wollfarbstoffen combiniren. Auf Papier ist die Lichtechtheit eine sehr geringe, die Säureechtheit insofern besser wie bei Azoflavin, als das Gelb mit Säure nicht aus dem Ton fällt. Der Farbstoff dürfte demgemäss für den einen oder andern Specialzweck gut verwendbar sein, wenn dem nicht seine Preislage entgegenstände.«

Der Acetessigester[azo-3.8-diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure-azo]-Acetessigester löst sich reichlich und mit rein gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure, spurenweise in Wasser, spielend leicht in verdünnten, kohlensaurigen Alkalien, gut in Eisessig, wenig in Alkohol und schlecht in Aether, Benzol und Ligroin. Die Azoformel wurde dem Körper zuertheilt, weil er die Bülow'sche Reaction auf Hydrazone nicht zeigt.

Für die Analyse wurde er aus viel Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 275—278°.

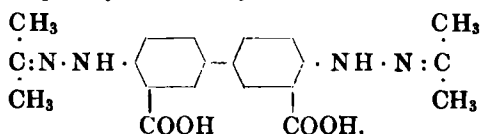
[C₂₆H₂₆N₄O₁₀ + H₂O]. Ber. C 54.6, H 4.9, N 9.8.
Gef. » 54.8, 54.1, » 5.2, 5.4, » 10.3, 9.9.

gutem Rühren in der Kälte ein. Dann erhitzt man zum Sieden, fügt weitere 20 ccm käufliche Bisulfit-Lösung und dann langsam überschüssige Essigsäure hinzu und kocht ca. 2 Stunden bezw. so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwunden ist. Dann bringt man die ausgeschiedenen Salze durch Wasserzusatz in Lösung, versetzt mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure, erhitzt abermals, aber nur bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt, den man nach dem Abfiltriren mit verdünnter Salzsäure auswäscht. Man löst ihn in wenig alkalisch gemachter Bisulfit-Lösung, erhitzt zum Sieden, fällt das Dihydrazin mit überschüssiger Essigsäure aus, filtrirt und wäscht es gut mit Wasser nach.

Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich, leicht löslich indessen in verdünnten Alkalien, wobei es sich jedoch schnell oxydirt. Man erhält es krystallisirt und rein durch Umlösen aus kochender Natriumacetatlösung (spec. Gewicht 1.07), muss aber hierbei im Kohlensäure- oder Wasserstoff-Strom arbeiten und das Filtrat sofort mit $\frac{1}{10}$ Vol. verdünnter Essigsäure (spec. Gewicht 1.03) versetzen, um Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden. Beim Erkalten scheidet sich die Diphenyl-3.8-dihydrazin-2.9-dicarbonssäure in mikrokrySTALLINISCHEN, grau- bis rÖthlich-weissen Kryställchen ab. Für die Analyse wurde sie im Dunkeln im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Einen Schmelzpunkt besitzt sie nicht; sie verkohlt beim Erhitzen.

$C_{14}H_{14}N_4O_4$. Ber. C 55.63, H 4.63, N 18.
Gef. » 55.2, 55.9, » 5.1, 4.9, » 17.5, 17.5.

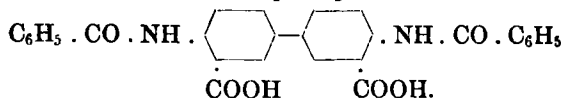
Disacetondiphenyl-3.8-dihydrazon-2.9-dicarbonssäure,



Um das Hydrazon in die zur Condensation geeignete Form zu bringen, löst man das gereinigte Product im Kohlensäurestrom in möglichst wenig, verdünnter Sodalösung auf, fällt es wieder durch Essigsäure aus, erwärmt die Flüssigkeit auf 35–40° und fügt soviel Aceton hinzu, bis Lösung erfolgt ist. Dann lässt man langsam erkalten und scheidet das Dihydrazon durch Wasserzusatz ab. Es wird aus einer Mischung von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Man erhält die Disacetondiphenyl-3.8-dihydrazon-2.9-dicarbonssäure in dunkelgrünen, platt lancettförmigen Kryställchen vom Schmp. 265–267°. Es ist unlöslich in Benzol und Ligroin. Seine schwefelsaure, gelbe Lösung, mit einem Tropfen Kaliumbichromat versetzt, färbt sich dunkelblauröth.

$C_{20}H_{22}N_4O_4$. Ber. C 62.5, H 6.2, N 14.6.
Gef. » 62.9, » 6.3, » 14.5.

3.8-Dibenzoyldiamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure,



3 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure werden in Natronlauge gelöst. Man verdünnt auf 600 ccm und fügt abwechselnd unter tüchtigem Schütteln und guter Kühlung 8 — 9 g Natronlauge und 7 g Benzoylchlorid hinzu. Den sich ausscheidenden Niederschlag filtrirt man ab, löst ihn in viel heissem Wasser und fällt die benzoylirte Diamidosäure durch Essigsäure aus. Sie ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Ihr Ammoniumsalz erhält man, wenn man den frisch gefällten Niederschlag aus einer Mischung von Alkohol und concentrirter Ammoniakflüssigkeit umkrystallisirt. Es wurde über Kali im Exsiccator getrocknet.

$[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}]$. Ber. C 61.09, H 5.45, N 10.1.

Gef. » 60.78, » 5.92, » 9.72.

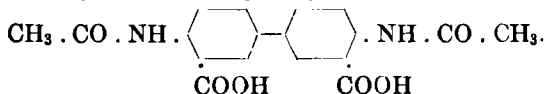
Beim mehrstündigen Erhitzen auf 160° verliert das Ammoniumsalz sein Krystallwasser und Ammoniak.

Die freie Säure wird aus dem Ammoniumsalz leicht durch Essigsäure abgeschieden. Schmp. $302-304^\circ$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 70.0, H 4.2, N 5.83.

Gef. » 69.7, » 4.5, » 6.2.

3.8-Diacetyldiamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure,



Man schüttelt eine gut gekühlte, concentrirte und stark ätzalkalische Lösung von 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid, filtrirt den Niederschlag des Natriumsalzes der 3.8-Diacetyldiamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure ab und behandelt ihn noch einige Male ebenso. Nach dem letztmaligen Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol löst man ihn in Wasser und fällt durch verdünnte Essigsäure die Diacetyldicarbonsäure aus. Sie wird im Exsiccator getrocknet, ist dann unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol und schmilzt unscharf bei 300° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 60.67, H 4.5, N 7.87.

Gef. » 60.3, » 4.9, » 8.08.

Bemerkt werden mag noch, dass sich die Carboxylgruppen aus der 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure glatt abspalten lassen, wenn man die Letztere in Glycerin löst und einige Zeit kocht. Beim Verdünnen scheidet sich Benzidin in den charakteristischen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 122° aus.