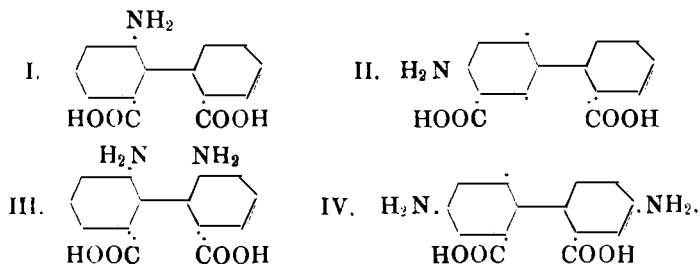


645. Julius Schmidt und Richard Schall:  
Ueber Oxy-diphensäuren.

(Eingegangen am 2. November 1905.)

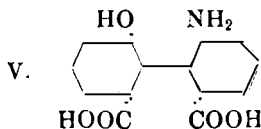
Nachdem bisher Oxyderivate der Diphensäure nicht bekannt waren, schien es uns von Interesse, solche herzustellen. Wir wählten als Ausgangsmaterial die *o*-Amido- (I), *p*-Amido- (II), *o*,*o'*-Diamido- (III) und *p*,*p'*-Diamido-Diphensäure (IV) und versuchten, diese Säuren<sup>1)</sup> auf dem Wege über die Diazoverbindungen in die Oxyderivate überzuführen.



Hierbei haben sich unerwartete Resultate ergeben, welche insbesondere von stereochemischem Gesichtspunkte aus Interesse verdienen

In der *p*-Amido- und *p*,*p'*-Diamido-Diphensäure (II und IV) lassen sich auf dem angedeuteten Wege die Amidogruppen verhältnissmässig glatt durch die Hydroxylgruppen ersetzen, und man gelangt so zur *p*-Oxy- und *p*,*p'*-Dioxy-Diphensäure.

In der *o*,*o'*-Diamidodiphensäure (III) wird selbst bei Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses von salpetriger Säure nur eine der beiden Amidogruppen diazotirt, und es lässt sich deshalb nur eine derselben gegen die Hydroxylgruppe austauschen. Man erhält so die *o*,*o'*-Amidooxydiphensäure (V):

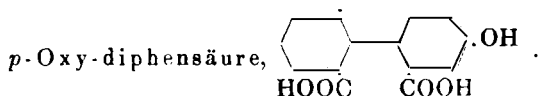


Die *o*-Amidodiphensäure (I) lässt sich überhaupt nicht diazotiren, und es konnte deshalb die *o*-Oxydiphensäure auf dem angedeuteten Wege nicht erhalten werden.

<sup>1)</sup> Sie sind mit Ausnahme der *p*,*p'*-Diamidodiphensäure, welche schon seit längerer Zeit bekannt ist, vor kurzem von J. Schmidt und seinen Mitarbeitern beschrieben worden. Man vergl. diese Berichte 36, 3733, 3738, 3747 [1903].

Man erkennt aus diesen Resultaten deutlich, dass sich Schwierigkeiten bei der Diazotirung der Amido-diphensäuren dann ergeben, wenn die Amidogruppen in *o*-Stellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolringe sich befinden.

Es dürfte das durch die Annahme zu erklären sein, dass in diesem Falle für den Eintritt der Diazogruppe nicht genügend Raum vorhanden ist. Diese Annahme ist nicht ohne Analogien, denn man hat ja gerade in den letzten Jahren häufig derartige »sterische Hindernisse bei chemischen Reactionen« beobachtet<sup>1)</sup>. Wir erinnern nur an die bekannten, hauptsächlich von V. Meyer ausgeführten Untersuchungen über die erschwerte Esterbildung bei *o*-substituirten Benzolcarbonsäuren. Dieselbe konnte auch bei allen vorstehend genannten Amido- und Oxy-Diphensäuren constatirt werden. Es gelang bei keiner dieser Säuren die Esterificirung nach den üblichen Methoden herbeizuführen.



Zur Darstellung werden 11.3 g vom Chlorhydrat der *p*-Amido-diphensäure<sup>2)</sup> in einem Gemisch von 130 g Wasser und 50 g rauchender Salzsäure gelöst; die mit Eis gekühlte Lösung wird allmählich mit 30.3 ccm einer 10-proc. Natriumnitritlösung versetzt. Man erhält eine gelbe Diazolösung, die sogleich verkocht wird. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein Theil der *p*-Oxydiphensäure, unreinigt mit harzigen Producten, aus. Er wird abfiltrirt und dem Filtrat der Rest an *p*-Oxydiphensäure durch wiederholte Extraction mit Aether entzogen. Zur Reinigung wird die Säure wiederholt aus Wasser unter Kochen mit Thierkohle umkrystallisirt.

0.2433 g Sbst : 0.5791 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.10, H 3.88.

Gef. » 64.91, » 3.90.

Die *p*-Oxydiphensäure bildet gelbe, zu Büscheln vereinigte Prismen vom Schmp. 245—246°. Sie löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, leicht in Wasser, sehr schwer in Benzol.

<sup>1)</sup> Man vergl. J. Schmidt: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reactionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Stuttgart 1902.

<sup>2)</sup> Die Gewinnung dieser Säure erfolgte nach der Vorschrift von J. Schmidt und Austin, diese Berichte 36, 3733 [1903]; doch wurde an Stelle von Kaliumbichromat das leichter lösliche Natriumbichromat benutzt.

*Darstellung der p,p'- und o,o'-Diamido-diphensäure.*

Bei der Darstellung dieser beiden Säuren gingen wir vom Phenanthrenchinon aus und konnten die früheren Angaben von J. Schmidt<sup>1)</sup> und A. Kämpf wesentlich ergänzen und vereinfachen.

Man nitriert 30 g Phenanthrenchinon durch Kochen mit rauchender Salpetersäure, wie es von J. Schmidt und A. Kämpf loc. cit. beschrieben ist. Das resultierende Gemisch von 2.7- und 4.5-Dinitrophenanthrenchinon wird ohne weiteres, d. h. wie man es beim Isoliren aus der Nitrierungsflüssigkeit erhält, in einem 2 L fassenden Rundkolben mit 500 ccm Wasser aufgeschlämmt. Man fügt dann 100 ccm concentrirte Schwefelsäure und eine Lösung von 120 g Natriumbichromat zu und kocht 5 Stunden am Rückflusskühler<sup>2)</sup>. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird das Reactionsproduct abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Ausbeute 46 g.

Das so erhaltene Gemisch von p,p'- und o,o'-Dinitrodiphensäure wird zur Reinigung in verdünntem Ammoniak aufgenommen, wobei etwas unverändertes Nitrophenanthrenchinon ungelöst bleibt. Aus der Lösung in Ammoniak werden die Säuren durch Uebersättigen mit Schwefelsäure abgeschieden, filtrirt und ausgewaschen.

Zur Reduction wird das Säuregemisch ohne vorheriges Trocknen in 300 ccm rauchender Salzsäure suspendirt; in die auf dem Wasserbade erwärmte Suspension werden unter häufigem Umschütteln allmählich 50—55 g chemisch reines Zinn eingetragen<sup>3)</sup>. Die Reduction ist nach etwa 4 Stunden beendet. Man lässt erkalten, saugt den Krystallbrei gut ab und wäscht zur Entfernung von anhaftendem Zinnchlorür mit rauchender Salzsäure aus<sup>4)</sup>. Die Krystallmasse wird auf dem Filter in ca. 1 L heissem Wasser gelöst, wobei unverändertes Zinn zurückbleibt.

Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung scheidet sich die o,o'-Diamidodiphensäure bei 1—2-tägigem Stehen — infolge Dissociation ihres Chlorhydrates — vollständig ab. Sie wird durch Filtration gesammelt und in der unten zu beschreibenden Weise weiter gereinigt. Das wässrige Filtrat von der o,o'-Diamidodiphensäure wird nach dem Entzinnen durch Schwefelwasserstoff eingedampft. Es hinterbleibt das Dichlorhydrat der p,p'-Diamidodiphensäure in vollkommen reinem Zustand als weisse Krystallmasse. Ausbeute 14—15 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3738, 3746 [1903].

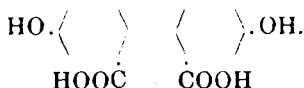
<sup>2)</sup> Das heftige Stossen der Flüssigkeit wird vermieden, wenn man eine grössere Anzahl Siedefäden in dieselbe giebt.

<sup>3)</sup> Es ist vollständig reines Zinn zu verwenden, da ein etwaiger Eisen-gehalt des Zinns zur Verunreinigung der Amidosäuren sowohl, als auch der aus ihnen erhaltenen Verbindungen Veranlassung geben und bei der Reinigung der genannten Verbindungen grosse Schwierigkeiten bereiten kann.

<sup>4)</sup> Das salzsaure Filtrat enthält nur so geringe Mengen des Reductions-productes, dass sich seine weitere Aufarbeitung nicht lohnt.

Die rohe *o,o'*-Diamidodiphensäure wird zur Reinigung in wenig überschüssigem Ammoniak aufgenommen und mit diesem einige Zeit gekocht. Das in reichlicher Menge abgeschiedene Zinnhydroxyd wird abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure übersättigt. Die Säure fällt dann als hellbraunes Pulver aus. Ausbeute 9—10 g.

Ueberführung der *p,p'*-Diamidodiphensäure in *p,p'*-Dioxydiphensäure,



10 g *p,p'*-Diamidodiphensäurechlorhydrat werden in 80 ccm Wasser gelöst; die eiskalte Lösung wird mit 18 ccm concentrirter Salzsäure und hierauf unter guter Aussenkühlung mit Eis ganz allmählich mit 20.1 cc einer 20-procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Man erhält so eine gelbe Diazoniumlösung, die durch Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzt wird. Der wieder erkalteten rothen Flüssigkeit wird das Reactionsproduct durch zweimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm Aether entzogen. Nach dem Trocknen der vereinigten Aetherextracte über Natriumsulfat wird der Aether möglichst vollständig abdestillirt. Es hinterbleibt eine rothgefärbte, von etwas Harz durchsetzte Masse. Sie wird in 15 ccm heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich die *p,p'*-Dioxydiphensäure in hellgelben Prismen ab, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Die lufttrockne, krystallwasserhaltige Substanz schmilzt bei 272—273° unter Gasentwicklung und liefert bei der Analyse folgende Zahlen.

0.2000 g Sbst.: 0.4198 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.7018 g Sbst. verloren durch Trocknen bei 125—135° bis zum constanten Gewicht 0.0425 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 57.53, H 4.11, H<sub>2</sub>O 6.16.  
Gef. » 57.25 » 4.26, » 6.06.

Die von Krystallwasser befreite Säure ist, wie nachfolgende Zahlen zeigen, noch völlig unzersetzt, schmilzt jedoch weniger scharf und etwas höher als die krystallwasserhaltige bei 278—280° unter Zersetzung.

0.2007 g Sbst.: 0.4498 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 61.29, H 3.69.  
Gef. » 61.12, » 3.85.

Die Säure löst sich sehr leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger leicht in Benzol, Chloroform und kaltem Wasser und zeigt intensiv bitteren Geschmack. Die 10-procentige, wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat einen weissen, flockigen Niederschlag, der von Wasser selbst in der Siedehitze nur wenig aufgenommen, von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst wird; mit genau ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein fleischfarbiger Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure; Barytwasser ruft keine Fällung hervor.

In Alkalihydroxyden und Ammoniak löst sich die Säure mit schön rother Farbe. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird sie mit schwach gelber Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung braunroth. Verdünnt man diese Flüssigkeit mit Wasser und übersättigt mit Alkali, so entsteht eine schön blauviolette Lösung.

Am leichtesten herzustellen ist das *Silbersalz der Säure*. Es wird zweckmässig bereitet, indem man die alkoholische Lösung der Säure mit wässriger, genau ammoniakalischer Silberlösung in äquimolekularer Menge versetzt. Der entstehende fleischfarbene Niederschlag wird sogleich abfiltrirt, ausgewaschen und unter Abschluss von Licht im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2416 g Sbst.: 0.1070 g Ag.

$C_{14}H_8O_6Ag_2$ . Ber. Ag 44.08. Gef. Ag 44.29.

Zur Gewinnung des *Baryumsalzes* wurde 1 g der Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst und in die siedend heisse Lösung zur Entfernung des überschüssigen Baryumhydroxyds Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das rothgefärbte Filtrat vom Baryumcarbonat hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade das Baryumsalz als kupferrothe, krystallinische Masse.

0.3640 g Sbst.: 0.2090 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_8O_6Ba$ . Ber. Ba 33.56. Gef. Ba 33.79.

Das *Diacetylderivat der Säure*,  

$$\begin{array}{c} H_3C.CO.O.C_6H_3.COOH \\ H_3C.CO.O.C_6H_3.COOH \end{array}$$

wird erhalten durch längeres Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Es findet hierbei keine Anhydridbildung statt, und dieselbe scheint hier ähnlich wie bei der *p,p'*-Dinitrodiphenylsäure aus sterischen Gründen erschwert zu sein<sup>1)</sup>. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird zum grössten Theil abdestillirt und der Destillationsrückstand allmählich in kochendes Wasser eingetragen, wobei sich das Acetylderivat als klebrige Masse abscheidet. Durch Unkrystallisiren aus Wasser erhält man es in weissen, sternförmig gruppirtten Nadeln, die bei 222–223° unter Zersetzung schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 0.3330 g  $CO_2$ .

$C_{18}H_{14}O_8$ . Ber. C 60.32, H 3.95.

Gef. » 60.54, » 4.37.

*o*-Amido-*o'*-oxy-diphenylsäure,  $\begin{array}{c} HOOC \quad COOH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH_2 \quad OH \end{array}$

5 g *o,o*-Diamidodiphenylsäure werden mit 50 ccm 15-procentiger Salzsäure fein verrieben und unter Kühlung mit Eis allmählich mit der concentrirten, wässrigen Lösung von 2.6 g Natriumnitrit (2 Mol.) versetzt. Der gelbe Krystallbrei des Diazoniumchlorids wird mit so-

<sup>1)</sup> Man vergl. J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 36, 3743 [1863].

viel Wasser (ca. 2 L) vermischt, bis er vollständig in Lösung gegangen ist. Man filtrirt von etwa nicht diazotirter Diamidodiphensäure ab und kocht das intensiv rothgelbe Filtrat so lange, bis die Stickstoffentwicklung beendigt ist, was etwa 10 Minuten dauert. Während des Kochens scheidet sich etwas Amidooxydiphensäure, welche aber mit viel Harz verunreinigt ist, ab. Die heisse Flüssigkeit wird durch Filtration von diesem harzigen Product befreit. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge der Amidooxydiphensäure in sehr reinem Zustande aus. Der Rest derselben kann durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden.

Zur Reinigung wird die Säure zweckmässig in Ammoniak gelöst und aus der Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Man erhält sie dann in gelblich-weissen, mikroskopischen Nadeln, die bei 312–313° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.3129 g Sbst.: 0.7054 g CO<sub>2</sub>, 0.1130 g H<sub>2</sub>O. — 0.3920 g Sbst.: 18.05 ccm N (21°, 747 mm). — 0.2356 g Sbst.: 11.24 ccm N (21°, 738.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 61.54, H 4.03, N 5.13.

Gef. » 61.49, » 4.01, » 5.15, 5.28.

Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird die Säure nur sehr wenig aufgenommen. In Alkalihydroxyden löst sie sich mit intensiv rother Farbe auf, aus der Lösung in der äquivalenten Menge Ammoniak scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in fleischfarbigen Flocken ab.

Stuttgart, Technische Hochschule.

#### 646. Frédéric Reverdin und Karl Philipp: Ueber einige Nitro-halogen-derivate des Anisols.

(Eingegangen am 4. November 1905.)

Um frühere, zum Theil in Gemeinschaft mit F. Eckhard gemachte Untersuchungen<sup>1)</sup> fortzusetzen, haben wir uns vorgenommen, die Nitrirung von *o*-Chlor-*p*-nitroanisol, von *o*-Chlor-*m*-nitroanisol, wie auch diejenige von *m*-Chlor- und *m*-Jod-Anisol zu studiren.

Das schon früher beschriebene *o*-Chlor-*p*-nitro-anisol (loc. cit.) kann durch Eintragen in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52, bei gewöhnlicher Temperatur nitrirt werden, noch besser aber durch Einbringen der schwefelsauren Lösung von 1 g dieses Productes in ein Gemisch von 3 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure, indem man die Temperatur zwischen —10°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 997 [1896] und 32, 2622 [1899].