

wart von Natriumacetat mit Benzil zum entsprechenden 2,3-Diphenyl-7-oxy-8-methoxy-chinoxalin zusammentritt; das Letztere bildet braunrothe, metallglänzende Nadelchen aus verdünntem Alkohol, vom Schmp. 235°.

$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 76.78, H 4.91, N 8.56.

Gef. » 76.66, » 4.35, » 8.91.

Das 1,9-Dimethoxy-8-oxy-2,3-diamino-phenazin wird aus dem Chlorhydrat des *o*-Diamins erhalten, wenn man die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt und kurze Zeit Luft durchleitet. Es fallen sofort metallglänzende Flitterchen aus, die aus Wasser in fast schwarzen, glänzenden Nadelchen krystallisirt werden können.

$C_{14}H_{14}O_3N_4$. Ber. C 58.69, H 4.93, N 19.62.

Gef. » 58.91, » 5.11, » 19.54.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Kryställchen grün, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Blau, Violett und Roth um. Wasser löst mit braunrother Farbe, Zusatz von Alkalien bewirkt Umschlag gegen Röthlichgelb. Die braunrothe, alkoholische Lösung fluorescirt grün. Pflanzliche und thierische Fasern werden im essigsäuren Bade in braunrothen Tönen angefarbt.

Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

527. G. Schultz und W. Kohlhaus: Ueber die Constitution der Griess'schen Benzidin-disulfosäure.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Die Griess'sche Benzidindisulfosäure wurde zuerst von P. Griess¹⁾ durch kurzes Erhitzen des Benzidins mit rauchender Schwefelsäure erhalten und von ihm nebst ihren Salzen beschrieben. Später zeigten P. Griess und C. Duisberg²⁾, dass die Säure auch beim Backen des sauren Benzidinsulfats bei 210° gebildet wird. Beide Forscher sprachen schon die Vermuthung aus, dass sie eine 4,4'-Diamido-diphenyl-3,3'-disulfosäure ist. Sie stützte ihre Ansicht auf die Thatsache, dass Benzidinderivate, welche in Orthostellung zur Amidogruppe substituirt sind, gute substantive Baumwollfarbstoffe liefern, während die aus den isomeren metasubstituirten Producten hergestellten Farbstoffe wenig Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Da die Benzidindisulfosäure nun gute Baumwollfarbstoffe giebt, so entschieden sie sich für die obige Constitution.

Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet ist es allerdings auch sehr wahrscheinlich, dass die Sulfogruppen in Orthostellung zu den Amidogruppen treten, da in Folge der Diphenylbindung die Parastellen nicht ersetzt werden können.

¹⁾ Diese Berichte 14, 300 [1881].

²⁾ Diese Berichte 22, 2459 [1889].

Ein exacter Beweis für die von Griess und Duisberg angenommene Formel wurde aber bisher nicht erbracht.

Wohlfahrt¹⁾ versuchte zwar schon durch alkalische Reduction der *o*-Nitrobenzolsulfosäure zur Hydrazobenzoldisulfosäure und durch deren Umlagerung eine Säure obiger Constitution zu gewinnen. An deren Stelle erhielt er jedoch einen undefinirbaren Körper, welchen er für ein Thiazinderivat hielt.

Nachdem nun die Synthese der 4,4'-Diamidodiphenyl-3,3'-disulfosäure nicht gelingen wollte, versuchten wir durch den Abbau der Benzidindisulfosäure uns einen Einblick in ihre Constitution zu verschaffen. Dies ist in der That gelungen.

Durch Entfernung der Amidogruppen gelangten wir nämlich zu einer Diphenyldisulfosäure, welche bei der Kalischmelze ein Dioxydiphenyl lieferte, das mit dem von Häussermann und Teichmann²⁾ hergestellten 3,3'-Dioxydiphenyl identisch ist.

Durch Benzoyliren des Diphenols erhielten wir die gleiche Verbindung, welche Ullmann³⁾ aus dem *m*-Jodphenylester der Benzoesäure mit Kupferpulver darstellte.

Versuche, den Methyläther des 3,3'-Dioxydiphenyls nach dem Ullmann'schen Verfahren aus *m*-Jodanisol und Kupferpulver zu erhalten, gelangen uns trotz mehrfacher Wiederholung nicht.



Zur Darstellung dieser Säure wurden 39 g benzidindisulfosaures Natrium in 300 ccm Wasser gelöst, 100 ccm einer bimolekularen Natriumnitritlösung hinzugefügt, auf 15° abgekühlt und auf ein Mal 250 ccm 20-proc. Salzsäure zugesetzt. Nach einer Stunde hatte sich die Tetrazoverbindung in Form hellbrauner, mikroskopischer Prismen fast vollständig abgeschieden. Der abfiltrirte Tetrazokörper wurde in 96-proc. Alkohol suspendirt und so lange Kupferpulver eingetragen, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu bemerken war. Nach Abfiltriren des Kupfers wurde darauf das Baryumsalz und hieraus das Kaliumsalz der neuen Säure hergestellt. Ausbeute bis 90 pCt. der Theorie. Da sich die freie 3,3'-Diphenyldisulfosäure nur als gelbliche, syrupöse Masse erhalten liess, wurde das Kaliumsalz einer vollständigen Analyse unterzogen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es ganz rein in schönen Blättchen, welche fast

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 66, 556. ²⁾ Diese Berichte 27, 2107 [1894].

³⁾ Ann. d. Chem. 332, 65.

farblos sind. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Besondere Reactionen zeigt das Salz nicht.

2.7608 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.2342 g Gew.-Verlust, d. s. 8.31 pCt. Wasser; berechnet für 2 Moleküle Krystallwasser 8.44 pCt.

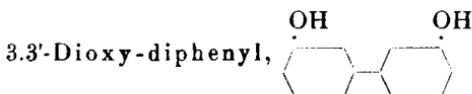
Das Kaliumsalz krystallisirt demnach mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0.1611 g Sbst.: 0.2184 g CO₂, 0.0333 g H₂O. -- 0.1119 g Sbst.: 0.1507 g CO₂, 0.0227 g H₂O. — 0.1162 g Sbst.: 0.1406 g BaSO₄. — 0.1243 g Sbst.: 0.1508 g BaSO₄. — 0.1260 g Sbst.: 0.0551 g K₂SO₄. — 0.1087 g Sbst.: 0.0476 g K₂SO₄.



Ber. C 36.88, H 2.06, S 16.41, K 20.05.

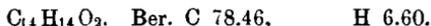
Gef. » 36.97, 36.73, » 2.31, 2.27, » 16.61, 16.66, » 19.64, 19.67.



Um das 3.3'-Dioxydiphenyl aus der 3.3'-Diphenyldisulfosäure herzustellen, wurden 11.2 g wasserfreies Kaliumsalz mit der sechsfachen Menge Kaliumhydroxyd verschmolzen. Nach dem Neutralisiren mit concentrirter Salzsäure schied sich das rohe 3.3'-Diphenol ab und wurde aus Benzol-Ligroin rein in schönen Nadeln vom Schmp. 123.5° erhalten. Ausbeute 4.8 g (90 pCt. der Theorie). Das 3.3'-Dioxydiphenyl löst sich in warmem Wasser auf; Eisenchlorid giebt eine blauviolette Färbung.

Der Dimethyläther des 3.3'-Dioxy-diphenyls, (C₆H₄.OCH₃)₂, kann leicht aus dem Diphenol mit Dimethylsulfat erhalten werden. Zu diesem Zwecke löst man 3 g 3.3'-Dioxydiphenyl in 8 g Natronlauge (1:5) und schützt die Lösung mit 4.2 g Dimethylsulfat. Man trennt die ölige Schicht von der Flüssigkeit und fractionirt sie in einem kleinen Kolben. Der zwischen 315° und 330° übergehende Theil erstarrt beim Einstellen in eine Kältemischung und Reiben der Wände mit einem Glasstabe. Aus verdünntem Alkohol (50 pCt.), den man bei 35° sättigt, sche det sich beim Einstellen in ein Kältegemisch der Methyläther in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 36° aus.

0.1351 g Sbst.: 0.3873 g CO₂, 0.0833 g H₂O. — 0.0814 g Sbst.: 0.2336 g CO₂, 0.0497 g H₂O.



Gef. » 78.19, 78.27, » 6.90, 6.83.

Essigsäureester des 3.3'-Dioxy-diphenyls, (C₆H₄.O.CO.CH₃)₂.

Man erhitzt das 3.3'-Diphenol mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat. Nach Zerstören des überschüssigen Essigsäureanhydrids purch tropfenweise Zugabe von Wasser erhält man die Verbindung krystallisirt. Aus Alkohol-Wasser-Gemisch bildet sie weisse Blättchen vom Schmp. 82.5°.

Benzoësäureester des 3,3'-Dioxy-diphenyls, $(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$.

Durch Schütteln der Lösung des 3,3'-Dioxydiphenyls in Natronlauge mit Benzoylchlorid erhält man eine klebrige, flockige Masse, die sich in Aether leicht auflöst. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben weisse Nadeln, die bei 92° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol.

Da die 3,3'-Diphenyldisulfosäure bisher noch nicht bekannt war, seien im folgenden auch ihre Derivate beschrieben.



Dieses wird in üblicher Weise aus dem Kaliumsalz der 3,3'-Diphenyldisulfosäure und Phosphorpentachlorid erhalten. Es löst sich in Aether, Chloroform, Essigester und Benzol. Aus Chloroform erhält man es in schönen, farblosen Nadeln, die den Schmp. $127.5-128^\circ$ zeigen.

0.1071 g Sbst.: 0.1608 g CO_2 , 0.0238 g H_2O . — 0.1030 g Sbst.: 0.1544 g CO_2 , 0.0236 g H_2O . — 0.1834 g Sbst.: 0.1507 g $AgCl$, 0.2406 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4S_2Cl_2$. Ber. C 41.02, H 2.30, S 18.26, Cl 20.19.
Gef. » 40.95, 40.89, » 2.49, 2.56, » 18.01, » 20.32.

3,3'-Diphenyl-disulfamid, $(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2)_2$,

entsteht, wenn man in die Lösung des 3,3'-Diphenyldisulfochlorids in Essigester gasförmiges Ammoniak einleitet. Man filtrirt, wäscht mit Wasser das Ammoniumchlorid aus und löst den Rückstand in Aceton. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Sulfamid in mikroskopischen Nadeln ab, die sich sternförmig aneinandergliedern. Sein Schmelzpunkt liegt bei 285° . Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol lösen das Sulfamid auf.

0.1342 g Sbst.: 11.4 ccm N (20° , 725 mm).

$C_{12}H_{12}O_4S_2N_2$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.21.

3,3'-Diphenyl-disulfanilid, $(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Man erwärmt das Sulfochlorid kurze Zeit mit Anilin auf dem Wasserbade. Den Ueberschuss an Anilin nimmt man mit verdünnter Salzsäure hinweg. Durch Umkrystallisiren des Rohproducts aus verdünntem Alkohol erhält man das Sulfanilid in stark glänzenden, nahezu farblosen, prismatischen Krystallen, welche mehrere Abstumpfungsfächen aufweisen. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und Benzol, nicht in verdünnter Salzsäure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 181.5° .

0.1200 g Sbst.: 7.00 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{24}H_{20}O_4S_2N_2$. Ber. N 6.05. Gef. N 6.33.

Der Dimethylester der 3,3'-Diphenyl-disulfosäure, $(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$, entsteht, wenn man das trockne Kaliumsalz in Xylol suspendirt und mit Dimethylsulfat 1 Stunde auf 160° erhitzt. Mit Ligroïn fällt man zunächst aus dem Filtrat harzige Beimengungen und zuletzt den Methyläther. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn rein in weissen Nadelchen vom Schmp. 132.5°. Der Methyläther löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, schwer in Aether.

0.0936 g Sbst.: 0.1269 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_4S_2$. Ber. S 18.74. Gef. S 18.62.

Da nach Entfernung der Amidogruppen aus der Benzidindisulfosäure eine Diphenyldisulfosäure entsteht, welche leicht in bekannte 3,3'-Diphenylderivate übergeführt werden kann, so ist sicher, dass wir eine 3,3'-Diphenyldisulfosäure vor uns hatten. Hieraus folgt auch, dass die Griess'sche Benzidindisulfosäure in der That eine 4,4'-Di-amidodiphenyl-3,3'-disulfosäure ist.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, den Farnefabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld für die Ueberlassung einer grösseren Menge Benzidindisulfosäure unseren besten Dank auszusprechen.

München, Chem.-techn. Laboratorium der technisch. Hochschule,
7. September 1906.

528. G. Schultz: Ueber Amido-phenol-sulfosäuren und Amido-kresol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

I. Amido-phenol-sulfosäure III.

Mit dem Namen Amido-phenol-sulfosäure III wird in der Technik diejenige Verbindung bezeichnet, welche nach der deutschen Patentschrift No. 74111 von K. Oehler¹⁾ durch Erhitzen von Anilindisulfosäure aus *m*-Amidobenzoldisulfosäure²⁾ mit Aetznatron im

¹⁾ Vergl. P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication III, 58.

²⁾ Drebes, diese Berichte 9, 552 [1876].