

und 10 ccm 50-proz. Essigsäure 1 Stde. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Die ausgefallenen Krystalle werden abfiltriert, mit eiskaltem Aceton gewaschen und aus wäßrigem Pyridin umgelöst. Die citronengelben Nadeln sind löslich in heißem Alkohol und Aceton, aber fast unlöslich in heißem Wasser.

0.1123 g Sbst.: 0.2514 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 0.1024 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (372.22). Ber. C 61.29, H 6.48, N 15.05. Gef. C 61.07, H 6.22, N 15.11.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.215^0 \times 16.97) / (1 \times 0.9207 \times 0.1123) = -35.12^0$  (Enddrehung in Pyridin-Alkohol nach 24 Stdn.).

Beim Erhitzen im Capillarrohr (je 1° in 7 Sek.) zersetzt sich das Osazon der 4-Methyl-*d*-mannose bei 198°. Das früher dargestellte Osazon der 4-Methyl-*d*-glucose besitzt ebenfalls den Zers.-Pkt. 198°. Auch eine Mischung beider Substanzen zersetzt sich ohne vorherige Depression bei 198°. Die Enddrehung des 4-Methyl-glucosazons ( $[\alpha]_D^{15} = -34.84^0$  in Pyridin-Alkohol) stimmt mit dem oben angeführten Wert für das 4-Methylmannosazon überein. Da außerdem beide Substanzen der Analyse nach dieselbe Zusammensetzung besitzen, und da auch in ihren Löslichkeits-Verhältnissen kein wesentlicher Unterschied besteht, betrachten wir beide Osazone als miteinander identische Verbindungen.

#### 447. Fritz Pufahl: Untersuchungen an 5.5'-substituierten Diphenensäuren, ein Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 8. Oktober 1929.)

Die von Kenner entdeckte optische Aktivität von Diphenyl-Derivaten ist zuerst von W. H. Mills<sup>2)</sup> und dann von Meisenheimer<sup>3)</sup> als eine mechanische Behinderung der freien Drehbarkeit der Benzolkerne durch der Verbindungsstelle benachbarte Substituenten aufgefaßt worden, eine Erklärung, die mit allen bis dahin gemachten Beobachtungen auf das beste übereinstimmt und jetzt wohl allgemein als zutreffend anerkannt wird. Das experimentelle Material lieferten in erster Linie substituierte Diphenensäuren, und es zeigte sich, daß, der Theorie entsprechend, 6- und 6.6'-substituierte Diphenensäuren optisch spaltbar sind, 4.4'-substituierte dagegen nicht<sup>4)</sup>. Es erschien nun zur Bestätigung oder Widerlegung der Theorie von Mills und Meisenheimer wichtig, auch die noch unbekanntenen 5.5'-substituierten Diphenensäuren auf optische Aktivität zu prüfen, und ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Dr. R. Lesser die Darstellung und Untersuchung solcher Säuren unternommen.

Als Ausgangsmaterial standen Proben von technischer 4-Nitro-2-amino-benzoesäure und 4-Acetamino-2-amino-benzoesäure zur Verfügung. Erstere wurde in die 4-Nitro-2-jod-benzoesäure und diese über den Ester mittels Cu in die 5.5'-Dinitro-diphenensäure übergeführt,

<sup>1)</sup> Siehe die gleichnamige Dissertation der Techn. Hochschule, Berlin 1929.

<sup>2)</sup> Chem. and Ind. **45**, 884 u. 905 [1926].

<sup>3)</sup> Meisenheimer und M. Höring, B. **60**, 1426 [1927].

<sup>4)</sup> Zusammenstellung der Literatur bei Meisenheimer; s. a. Kuhn und Albrecht, A. **455**, 275 [1927].

deren Brucinsalz sich als unspaltbar erwies. Da eine mechanische Behinderung der freien Drehbarkeit der beiden Benzolkerne am ehesten durch Vergrößerung der Substituenten möglich erschien, so wurde ferner durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die durch Reduktion jener Säure erhaltene 5,5'-Diamino-diphensäure das Dibenzoylderivat derselben dargestellt, das aber ebenfalls jeder Aufspaltung widerstand. Es ergibt sich daraus eine volle Bestätigung der Theorie von Mills und Meisenheimer. In Übereinstimmung damit steht, daß die 5,5'-substituierten Diphensäuren sich wie die Diphensäure selbst und die 4,4'-substituierten Säuren leicht in ihre Anhydride überführen lassen, während die 6,6'-substituierten Diphensäuren bekanntlich keine Anhydride geben<sup>5)</sup>. Die oben erwähnte 4-Acetamino-2-amino-benzoesäure ließ sich durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydul-Lösung auf ihre Diazoverbindung nach Vorländer<sup>6)</sup> direkt in die 5,5'-Diacetdiamino- bzw. 5,5'-Diamino-diphensäure umwandeln, so daß diese Säure ebenso leicht zugänglich ist, wie die 4,4'- und die 6,6'-Diamino-diphensäure.

Es sei nur kurz erwähnt, daß weitere begonnene Versuche, das 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl, sowie die 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure in optisch aktive Isomere zu spalten, durch Veröffentlichungen von R. Kuhn<sup>7)</sup> überholt und daher abgebrochen wurden.

### § Beschreibung der Versuche.

#### 5,5'-Dinitro-diphensäure.

Die durch Eintropfen der wäßrigen Lösung von 18 g techn. 4-Nitro-2-amino-benzoesäure (Schmp. 265—266° unt. Zers.)<sup>8)</sup> mit der berechneten Menge Soda, sowie von 7,1 g Natriumnitrit in verd. eiskalte Schwefelsäure erhaltene Diazolösung wird nach dem Filtrieren zu einer erwärmten Lösung von 20 g Jodkalium gegeben und das Gemisch 1 Stde. bei Wasserbad-Temperatur gehalten. Durch Zusatz von etwas Bisulfit-Lösung wird ausgeschiedenes Jod entfernt; die filtrierte Lösung scheidet dann nach Erkalten etwa 30% der theoretischen Menge der 2-Jod-4-nitro-benzoesäure in hellgelben Krystallen ab, während der Rest aus der eingengten Mutterlauge — nötigenfalls nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser — erhalten wird<sup>9)</sup>. Ausbeute 19 g. Schmp. 146—147<sup>10)</sup>.

Der Methylester wurde nach Willgerodt und Gartner (a. a. O.) dargestellt. Schwach gelblich gefärbte Krystalle aus Methylalkohol. Aus-

<sup>5)</sup> 4,4'-Dinitro-diphensäure-anhydrid: Bell u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1695; C. **1927**, II 2057.

<sup>6)</sup> Vorländer und Meyer, A. **320**, 138 [1901].

<sup>7)</sup> R. Kuhn u. O. Albrecht, A. **464**, 91 [1928], **465**, 282 [1928].

<sup>8)</sup> Proben der 4-Nitro-2-amino-benzoesäure, sowie der 4-Acetamino-2-amino-benzoesäure verdanke ich der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst durch Vermittlung von Hr. Dr. R. Lesser. Da erstere durch Oxydation von 4-Nitro-2-acetaminotoluol — das 4-Nitro-2-amino-toluol entsteht als Hauptprodukt bei der Nitrierung des *o*-Toluidins —, letztere aus 2,4-Dinitro-toluol durch partielle Reduktion zum *o*-Nitro-*p*-toluidin und aus diesem durch Acetylierung, Oxydation und nochmalige Reduktion dargestellt wird und beide Säuren die gleiche Diamino-diphensäure liefern, so ist damit ihre Konstitution als 2- und 4-substituierte Benzoesäuren und die der aus ihnen dargestellten Diphensäure als 5,5'-Diamino-diphensäure erwiesen.

<sup>9)</sup> Andere Darstellung der 4-Nitro-2-jod-benzoesäure von Willgerodt und Gartner, B. **41**, 2816 [1908].

<sup>10)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigierte.

beute fast quantitativ. Schmp. 94°. Je 3 g des Esters werden im Reagensglas im Paraffinbade geschmolzen und bei 200° allmählich mit 1 g Naturkupfer unter gutem Rühren versetzt, wobei sofort Reaktion unter Grünfärbung der Schmelze stattfindet. Nach kurzem höchstens 1/2 Stde. fortgesetztem Erhitzen läßt man erkalten, pulvert die festgewordene Schmelze und kocht sie mit Methanol aus. Man erhält so 1.2 g (75% d. Th.) gelbe Krystalle, die zur Analyse nochmals aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert werden und dann bei 161° schmelzen.

0.1640 g Sbst.: 0.3215 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — 0.1558 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 768 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (360). Ber. C 53.33, H 3.33, N 7.7. Gef. C 53.46, H 3.33, N 7.63.

2 g Dimethylester werden mit 16 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und nach vorsichtiger Zugabe von 12 ccm Wasser, so daß eine etwa 70-proz. Schwefelsäure entsteht, 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Die beim Verdünnen mit Wasser ausgefällte rohe Säure wird nach dem Erkalten abgesaugt, in Soda gelöst, mit Tierkohle behandelt und aus dem Filtrat mit Salzsäure wieder ausgefällt. Ausbeute 1.5–1.8 g. Aus Eisessig krystallisiert sie in gelben Nadeln vom Schmp. 285–287° unt. Zers., aus Methanol in langen, hellgelben Nadeln, die 2 Mol. Methanol enthalten.

0.1575 g Sbst.: 0.2952 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.1213 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 769 mm). — 0.2300 g Sbst. verloren bei 115°: 0.363 g.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (332). Ber. C 50.6, H 2.41, N 8.43, 2 Mol. Methanol 16.2.

Gef. „ 51.0, „ 2.42, „ 8.24, 2 „ „ 15.8.

#### 5.5'-Dinitro-diphensäure-anhydrid.

1 g der Säure wird mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. im Ölbade unter Rückfluß gekocht, wobei sich die gelben Nadeln der Säure, ohne ganz in Lösung zu gehen, allmählich in die fast farblosen Tafeln des Anhydrids verwandeln. Schmp. 265°. Ausbeute 0.8 g. Die Verbindung ist unlöslich in kalter verd. Sodalösung.

0.1504 g Sbst.: 0.2987 g CO<sub>2</sub>, 0.0257 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (314). Ber. C 53.5, H 1.91. Gef. C 54.1, H 1.91.

#### Neutrales Brucinsalz der 5.5'-Dinitro-diphensäure.

Die Lösung von 1.9 g der Säure in 25 ccm Methanol wird unter Rühren in eine siedende Lösung von 5 g Brucin in 80 ccm Methanol getropft. Dabei scheidet sich augenblicklich das Brucinsalz krystallisiert aus, das nach Erkalten abgesaugt wird. Ausbeute 5.5 g. Schmp. 190–200°. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Chloroform nahezu unlöslich, in heißem Wasser im Verhältnis 1:100 löslich. Die ganze Menge wird daher in 1/2 l Wasser gelöst. Über Nacht scheiden sich 0.5 g schöne, kugelförmig verwachsene Nadeln aus, aus der Mutterlauge nach Einengen und längerem Stehen 3.5 g, aus der zweiten Mutterlauge nochmals 1.5 g. Alle drei Fraktionen zeigen denselben Schmelzpunkt von 190–200° und sind zu schwer löslich in kaltem Wasser, um ihre spezif. Drehung bestimmen zu lassen. Fraktion 2 und 3 wurden daher in verdünnter wäßriger Lösung mit verd. Schwefelsäure vorsichtig aufgespalten. Um die zurückgewonnene Säure völlig frei von Brucin zu erhalten, wurde sie nochmals kalt in Soda gelöst, wobei sich nach längerem

Stehen noch etwas Brucin ausschied, und, nach Abfiltrieren des letzteren, mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Nach Wiederholung dieser Operation war die Säure absolut brucin-frei, doch zeigten beide Fraktionen in 2-proz. methylalkoholischer Lösung keine Drehung.

Brucinsalz. 0.1734 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 767 mm).

$C_{60}H_{60}O_{16}N_6$  (1120). Ber. N 7.5. Gef. N 7.3.

#### 5.5'-Diamino-diphensäure.

Eine Lösung von 1 g 5.5'-Dinitro-diphensäure mit 0.5 g Soda in 10 ccm Wasser wird mit 2.2 g Schwefelnatrium 10 Min. bzw. so lange gekocht, bis nach Ansäuern einer filtrierten Probe mit Salzsäure der anfänglich gebildete Niederschlag vollständig wieder in Lösung geht. Man fällt die gebildete Diamino-diphensäure dann mit Essigsäure aus, löst sie zur Reinigung ein oder mehrere Male aus Soda unter Zusatz von Tierkohle und etwas Bisulfit-Lösung um und erhält sie so in charakteristischen, vierzackigen, farblosen Sternchen vom Schmp. 255°. Der Misch-Schmp. mit reinsten, auf dem später beschriebenen Wege mit größeren Mengen erhaltenen Säure vom Schmp. 265° liegt bei 262—263°, so daß an der Identität nicht gezweifelt werden kann. Die Säure ist mäßig löslich in Methanol, leicht in Eisessig.

0.1673 g Sbst.: 14.1 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$  (272). Ber. N 10.3. Gef. N 10.0.

Darstellung der 5.5'-Diamino-diphensäure bzw. ihrer *N, N'*-Diacetylverbindung aus der 4-Acetamino-2-amino-benzoesäure.

70 g der techn. 4-Acetamino-2-amino-benzoesäure (graues Pulver vom Schmp. 202—203° unt. Zers.<sup>11)</sup>) werden zur Reinigung in eine Lösung von 30 ccm 25-proz. Ammoniak und 200 ccm Wasser unter Erwärmen auf auf dem Wasserbade eingetragen. Nach eingetretener Lösung werden ca. 4 g Natriumhydrosulfit dazugegeben, bis die schwarze Flüssigkeit hellbraun geworden ist. Dann wird heiß filtriert und mit 250 ccm Wasser nachgewaschen. Nach nochmaliger Zugabe von etwas Hydrosulfit wird mit 30 ccm Eisessig angesäuert, wodurch die Flüssigkeit nach dem Abkühlen zu einem schwach gefärbten Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 62 g Säure vom Schmp. 202—205° unt. Zers.

Die so gereinigte Säure wurde zu den weiteren Versuchen verwendet. Zur Analyse wurde sie noch 2-mal aus Methanol mit Tierkohle krystallisiert durch Lösen in verd. Salzsäure und Zusatz von rauchend. Salzsäure in Form des Chlorhydrats isoliert, das letztere mit der berechneten Menge verd. Ammoniak zerlegt und die freie Säure zum dritten Male aus Methanol umkrystallisiert. Sie bildet dann farblose Nadeln vom Schmp. 215° unt. Zers.<sup>11)</sup>.

0.1712 g Sbst.: 0.3512 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O. — 0.1897 g Sbst.: 23.6 ccm N (18.5°, 759 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$  (194). Ber. C 55.66, H 5.15, N 14.43. Gef. C 55.94, H 5.43, N 14.55.

<sup>11)</sup> Der Schmp. ist im Dtsch. Reichs-Pat. 212434, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **9**, 547 wohl versehentlich mit 193—194° angegeben worden, da das techn. Produkt schon etwa 10° höher schmilzt; s. ferner Dtsch. Reichs-Pat. 229067, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 463.

9.7 g der gereinigten Säure werden mit 4.5 ccm rauchend. Salzsäure und 100 ccm Wasser vorsichtig auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und durch Abkühlen unter Umschütteln teilweise wieder als salzsaures Salz ausgeschieden. Nach Zugabe von weiteren 9 ccm rauchend. Salzsäure diazotiert man mit einer konz. Lösung von 3.6 g Natriumnitrit und läßt die filtrierte Lösung ziemlich rasch — mit der Spitze des Tropftrichters unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchend — unter gutem Rühren und Kühlen mit Eis in eine nach Vorländer (a. a. O.) aus 23 g Kupfersulfat dargestellte ammoniakalische Kupferoxydul-Lösung eintropfen, wobei starkes Schäumen durch entweichenden Stickstoff eintritt. Nachdem alles eingetropft ist, wird noch 1 Stde. weiter gerührt und dann durch Zusatz von Salzsäure die 5.5'-Diacetyl-diamino-diphensäure als gelblich gefärbter Niederschlag ausgefällt, der nach 12-stdg. Stehen abgesaugt wird. Ausbeute ca. 5 g<sup>12)</sup>.

Zur Verseifung wird sie mit etwas mehr als der berechneten Menge 10-proz. Natronlauge 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung nach Verdünnen mit Wasser mit Tierkohle behandelt und die 5.5'-Diamino-diphensäure mit Essigsäure wieder ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird sie noch mehrere Male aus verd. Salzsäure und wäßrigem Ammoniak umgelöst und schließlich in sternförmigen, farblosen Krystallen vom Schmp. 265° unt. Zers. erhalten.

0.1667 g Sbst.: 0.3743 g CO<sub>2</sub>, 0.0719 g H<sub>2</sub>O. — 0.1801 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (272). Ber. C 61.67, H 4.41, N 10.29. Gef. C 61.15, H 4.82, N 10.21.

Der Dimethylester wird in üblicher Weise durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß mit mit Salzsäure gesättigtem Methanol dargestellt, nach möglichstem Verdampfen des Lösungsmittels mit verd. Sodalösung ausgefällt und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 220—222° erhalten.

0.1748 g Sbst.: 13.3 ccm N (16°, 774 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (300). Ber. N 9.33. Gef. N 9.15.

#### Diphensäure aus 5.5'-Diamino-diphensäure.

Die Diamino-diphensäure wird in konz. wäßriger Lösung mit Schwefelsäure und Natriumnitrit diazotiert und die diazotierte Lösung mit der 10-fachen Menge Äthylalkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die nach Abdestillieren des Alkohols zurückgebliebene Flüssigkeit wird zur Zersetzung von etwas gebildetem Ester mit wenig Natronlauge erhitzt und nach Behandlung mit Tierkohle die Diphensäure mit Salzsäure als bräunlicher Niederschlag vom Schmp. ca. 195° ausgefällt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man sie rein. Schmp. 228°, Misch-Schmp. mit reiner Säure ebenso.

#### 5.5'-Diacetyl-diamino-diphensäure.

Da die direkt erhaltene Säure durch Umlösen bzw. ihrer Schwerlöslichkeit wegen durch Umkrystallisieren nicht analysenrein zu erhalten war, so wurde sie nochmals aus reiner 5.5'-Diamino-diphensäure durch Acetylieren in wäßrig-sodaalkalischer Lösung mittels Essigsäure-anhydrids

<sup>12)</sup> Die 4-Nitro-2-amino-benzoesäure läßt sich auf diese Weise nicht in die 5.5'-Dinitro-diphensäure überführen; es entsteht wahrscheinlich Nitro-salicylsäure.

dargestellt. Das Rohprodukt wird durch mehrfaches Umlösen aus verd. Ammoniak mittels Tierkohle gereinigt. Sie stellt nach dem Trocknen ein feines, farbloses, stark elektrisches Pulver ohne krystallinische Struktur dar. Oberhalb 300° färbt sie sich gelb und dann dunkel; ein deutlicher Schmp. konnte bis 430° nicht beobachtet werden. In Methanol und Eisessig ist sie sehr schwer löslich.

0.1634 g Subst.: 0.3640 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (356). Ber. C 60.7, H 4.5. Gef. C 60.9, H 4.7.

Das Brucinsalz der 5,5'-Diacetyl-diamino-diphensäure konnte nicht gut krystallisiert erhalten werden; es wurde daher auf eine Zerlegung desselben verzichtet.

#### 5,5'-Dibenzoyl-diamino-diphensäure.

2.7 g der freien Säure werden in 16 ccm einer 10-proz. Natronlauge gelöst, nach Eiskühlung tropfenweise mit 2.8 g Benzoylchlorid versetzt und 1 Stde. in einer Stöpselflasche geschüttelt. Falls noch freie Säure vorhanden ist — Prüfung durch Diazotieren einer Probe und Kuppeln mit R-Salz —, wird nach nochmaliger Zugabe von etwas Alkali und Benzoylchlorid weitergeschüttelt und dies wiederholt, bis keine freie Säure mehr nachzuweisen ist. Die mit Salzsäure ausgefällte Dibenzoylverbindung wird nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade — zwecks besseren Filtrierens — abgesaugt, nach Auswaschen gut abgepreßt und noch feucht zur Entfernung von Benzoesäure mit Methanol ausgekocht. Nach Trocknen im Vakuum stellt sie ein farbloses, amorphes Pulver dar, das bei 330—331° unt. Zers. schmilzt.

0.1765 g Subst.: 0.4537 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (480). Ber. C 70.0, H 4.2. Gef. C 70.1, H 4.7.

Die Säure wird durch mehrstündiges Kochen mit der 50-fachen Menge Methanol, ohne dabei merklich in Lösung zu gehen, schön krystallisiert erhalten. Farblose, kleine Stäbchen vom Schmp. 340—341° unt. Zers.

0.1430 g Subst.: 0.3631 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 69.74, H 4.5.

#### Neutrales Brucinsalz der 5,5'-Dibenzoyl-diamino-diphensäure.

9.6 g feingepulverte Säure werden in eine siedende Lösung von 19 g Brucin in 200 ccm Methanol eingetragen. Aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich allmählich schöne, nur wenig verschmierte Krystalle aus. Nach 48 Stdn. wird die Mutterlauge abgossen und der Rückstand nochmals aus Methanol mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 20.5 g, die nach nochmaligem Umlösen aus Methanol 15.3 g des Salzes geben. Eine vierte Krystallisation ergibt 14 g, eine fünfte 12 g vom Schmp. 198—200°.

3. Krystallisation: 0.6431 g Salz, 19.02 g Chloroform = 3.38-proz. Lösung. 10 ccm,  $\alpha_D = -1.05^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -20.86^\circ$ .

4. Krystallisation: 0.4916 g Salz, 20.4198 g Chloroform = 2.407-proz. Lösung. 10 ccm,  $\alpha_D = -0.81^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -22.6^\circ$ .

0.1858 g Subst.: 9.8 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>74</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>N<sub>6</sub> (1268). Ber. N 6.6. Gef. N 6.3.

5. Krystallisation: 0.2672 g Salz, 15.2914 g Chloroform = 1.75-proz. Lösung. 10 ccm,  $\alpha_D = -0.7^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -26.90^\circ$ .

Die gesammelten und vereinigten Mutterlaugen ergeben nach Einengen und längerem Stehen wiederum Krystalle. Schmp. ca. 195—210°, die nochmals aus Methanol krystallisiert werden. Schmp. ebenso unscharf.  $[\alpha]_D^{20} = -22.65^{\circ}$  bzw.  $-23.78^{\circ}$ .

Proben der verschiedenen Fraktionen werden in viel Methanol gelöst und kalt mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung wird im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingengt, die Säure durch Zusatz von viel Wasser abgeschieden, abgesaugt und bis zum Verschwinden der Brucin-Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Etwa 2-proz. Lösungen in  $n/_{10}$ -Natronlauge zeigen keinerlei Drehung.

#### 5.5'-Dibenzoyl-diamino-diphensäure-anhydrid.

1 g der amorphen Säure wird mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid im Ölbad unter Rückfluß gekocht, wobei in kurzer Zeit Umwandlung in die langen, farblosen Nadeln des Anhydrids eintritt. Nach etwa 15 Min. wird abgekühlt, abgesaugt, mit Essigsäure-anhydrid und trockenem Äther gewaschen und bei 140° getrocknet. Ausbeute 0.8 g. Schmp. 283—284° unt. Zers. Die Verbindung ist unlöslich in kalter verd. Soda.

0.1607 g Sbst.: 0.4301 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (462). Ber. C 72.72, H 3.9, N 6.06. Gef. C 72.02, H 3.85.

Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Propionsäure-anhydrid auf die Säure. Schmp. etwas höher: 288—289° unt. Zers.

0.1489 g Sbst.: 0.4005 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.1361 g Sbst.: 7.1 ccm N (17.5°, 763 mm).

Gef. C 72.94, H 3.98, N 6.15.

Bei längerem Kochen der Säure mit einem großen Überschuß von Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß geht der größte Teil des gebildeten Anhydrids wieder in Lösung, doch wurde aus dem mit Wasser zersetzten Filtrat nur die Ausgangssäure zurückerhalten. Einmal entstanden beim Zersetzen mit Wasser gelblich gefärbte Kryställchen, die bei mehrmaligem Umlösen aus Sodalösung mittels Tierkohle in fast farblose Nadeln übergingen und der Analyse nach durch Austausch der Benzoyl- gegen die Acetylgruppe entstandene 5.5'-Diacetyl-diamino-diphensäure waren. Beim Erhitzen erst Gelb-, dann — oberhalb 300° — Dunkelfärbung; kein deutlicher Schmp.; das gleiche Verhalten zeigt letztere Säure (siehe oben).

0.1629 g Sbst.: 0.3638 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O. — 0.1707 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1577 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 8.8 ccm  $n/_{10}$ -NaOH.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (356). Ber. C 60.7, H 4.5, N 7.9,  $n/_{10}$ -NaOH 8.7 ccm.

Gef. „ 60.9, „ 4.38, „ 7.87, „ 8.8 „

Der Monoäthylester der 5.5'-Dibenzoyl-diamino-diphensäure wird durch Kochen des Anhydrids mit absol. Äthylalkohol erhalten. Aus Äthylalkohol flache, zu Drusen verwachsene Tafeln vom Schmp. 174°. Leicht löslich in kalter verd. Soda.

0.1797 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 768 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (508). Ber. N 5.51. Gef. N 5.45.

Das Monoanilid der 5.5'-Dibenzoyl-diamino-diphensäure — dargestellt durch 1-stdg. Kochen unter Rückfluß des Anhydrids mit der gleichen Menge Anilin und Entfernung des überschüssigen Anilins mit Methanol — schmilzt, aus Eisessig krystallisiert, bei 291—292° unt. Zers., ist schwer in Methanol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol, sehr leicht in verd. wäßriger Sodalösung löslich.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (555). Ber. N 7.57. Gef. N 7.45.

Zur Darstellung der 5.5'-Di-*p*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure werden 1.35 g freie Säure mit 0.8 g Ätznatron in 15 ccm Wasser gelöst, mit einer konz. Benzol-Lösung von 1.8 g *p*-Nitro-benzoylchlorid 1 Stde. bzw. nach einer weiteren Zugabe von Alkali und *p*-Nitro-benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis keine freie Säure mehr nachzuweisen ist. Nach Verdünnen mit Wasser wird zur Entfernung des Benzols unter Erwärmung Luft durchgeleitet und die gebildete Säure mit Salzsäure als hellgelber, nicht krystallisierter Niederschlag ausgefällt, der nach längerem Stehen abgesaugt und noch feucht mit Methanol ausgekocht wird. Die Säure ist so gut wie unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. 350—352°.

0.1926 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{28}H_{18}O_{10}N_4$  (570). Ber. N 9.82. Gef. N 9.56.

Die entsprechend dargestellte 5.5'-Di-*m*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure stellt ein farbloses, stark elektrisches, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver vom Schmp. 274° dar.

0.1847 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{28}H_{18}O_{10}N_4$  (570). Ber. N 9.8. Gef. N 9.2.

Das Anhydrid der 5.5'-Di-*m*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure — aus letzterer in der früher beschriebenen Weise mittels Essigsäure-anhydrids bereitet — bildet lange, farblose, in kalter verd. Soda unlösliche Nadeln vom Schmp. 296—297°.

0.1575 g Sbst.: 0.3514 g  $CO_2$ , 0.0419 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{16}O_9N_4$  (552). Ber. C 60.9, H 2.89. Gef. C 60.8, H 3.04.

Beim Eintragen der — auf neutrales Salz — berechneten Menge der 5.5'-Di-*m*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure in eine heiße äthylalkoholische Lösung von Brucin scheidet sich das Salz fest aus, aber es gelang auch durch mehrfaches Wiederauflösen nicht, es krystallisiert zu erhalten. Da auch ein krystallisiertes Chininsalz der Säure nicht zu gewinnen war, so mußte auf den Versuch einer Aufspaltung der Säure verzichtet werden.

Berlin, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, u. Höchst a. M.

#### 448. D. Vorländer: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Methan-Abkömmlingen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. September 1929.)

Bei Zugrundelegung des Tetraeder-Modells ergibt sich, daß in Kohlenstoff-Verbindungen der Formel I die doppelt gebundenen Elemente E mit dem Kohlenstoff in einer geraden Linie liegen (z. B. im Allen, Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Carbodiimid, sowie in den Isocyanaten und Senfölen), daß dagegen bei einfach gebundenem E die Valenz-Richtungen am Kohlenstoff einen stumpfen Winkel von etwa 109° einschließen (z. B. in Disubstitutionsprodukten des Methans,  $H_2CE_2$ , in Ketonen, Amiden, Harnstoff, Thioharnstoff). Wenn man nun die Verbindungen der Formel I etwas anders, mit zweiwertig ungesättigtem Kohlenstoff auffaßt, so kommt man auch für diese Verbindungen zu einer winkligen Formel II, welche mit