

# Studien über Oxy- und Dioxybiphenyldicarbonsäuren

von

**Mathäus Mudrovčić.**

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Isomere Dicarbonsäuren des Biphenyls sind theoretisch zwölf möglich, wovon sechs auf solche kommen, in welchen je eine Carboxylgruppe an je einem Phenyl sitzt. Von Oxybiphenyldicarbonsäuren sind im ganzen 64 Isomere ableitbar, wovon 30 mit je einer Carboxylgruppe auf je einem Phenyl.

Dioxysäuren sind selbstverständlich in noch bedeutend größerer Zahl möglich (zirka 250 bis 300).

Dem steht an bekannten Substanzen gegenüber:

Sieben Dicarbonsäuren,<sup>1</sup> und zwar:

Biphenyl-3, 5-Dicarbonsäure,<sup>2</sup> Biphenyl-2, 2'-Dicarbonsäure<sup>3</sup> (Diphensäure), Biphenyl-2, 3'-Dicarbonsäure (Isodiphensäure),<sup>4</sup> Biphenyl-2, 4'-Dicarbonsäure,<sup>5</sup> Biphenyl-3, 3'-Di-

<sup>1</sup> Die Biphenylderivate werden in der Literatur verschieden bezeichnet. Im folgenden wurde die Bezifferung nach Richter's »Lexikon der Kohlenstoffverbindungen« gebraucht.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 22, 2381; 24, 1750.

<sup>3</sup> Annalen, 166, 367: 193, 116, 128; 196, 50; 203, 97; 247, 263; 320, 138; J. (1879), 727: Berl. Ber., 16, 2872; 21, 2356; 28, 2555; 29, 228; J. pr. [2], 32, 359.

<sup>4</sup> Annalen, 193, 155; 200, 9.

<sup>5</sup> Berl. Ber., 22, 3018.

carbonsäure,<sup>1</sup> Biphenyl-3, 4'-Dicarbonsäure,<sup>2</sup> Biphenyl-4, 4'-Dicarbonsäure,<sup>3</sup>

eine Oxydicarbonsäure, und zwar:

4-Oxybiphenyl-2, 2'-Dicarbonsäure,<sup>4</sup>

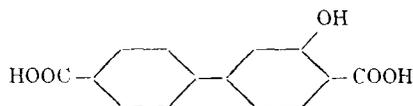
drei Dioxydicarbonsäuren, und zwar:

4, 4'-Dioxybiphenyl-2, 2'-Dicarbonsäure,<sup>5</sup> 4, 4'-Dioxybiphenyl-3, 3'-Dicarbonsäure,<sup>6</sup> 4, 4'-Dioxybiphenyl?-Dicarbonsäure.<sup>7</sup>

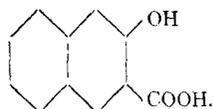
Ich habe auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt einige Substanzen aus dieser Gruppe und Derivate derselben dargestellt, wobei die Absicht bestand, zunächst die Säuren



und



darzustellen, um zu ermitteln, ob diese ähnliche Tautomerieerscheinungen zeigen werden wie die in gewissem Sinne analoge 2,3-Oxynaphtoesäure



<sup>1</sup> Berl. Ber., 21, 983; 31, 2576; Annalen, 332, 71.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 32, 1063 (1899).

<sup>3</sup> Annalen, 172, 117; Berl. Ber., 9, 272; 32, 1061.

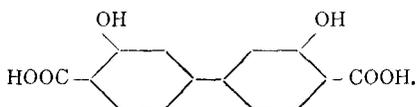
<sup>4</sup> J. Schmidt und R. Schall, Berl. Ber., 38, 3769 (1905).

<sup>5</sup> J. Schmidt und R. Schall, Berl. Ber., 38, 3772.

<sup>6</sup> Carl Bülow und Ulrich v. Reden, Berl. Ber., 31, 2574 (1898).

<sup>7</sup> R. Schmitt und Kurt Kretzschmar, Berl. Ber., 20, 2703.

## 3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäure



Diese Säure wird über ihre Äthersäure oder besser über ihren Ätherester dargestellt.

Zur Darstellung der Äthersäure wurde das technische Dianisidin (Kahlbaum) in salzsaurer Lösung diazotiert und nach Sandmeyer in Nitril übergeführt.

In einem Zweiliterkolben wurden am Wasserbad 50 g Kupfersulfat in 200  $cm^3$  Wasser gelöst und langsam zirka 55 g Cyankalium in 100  $cm^3$  Wasser zugegossen. In diese, auf zirka 70° erwärmte Flüssigkeit wird sehr langsam eine Lösung eingetragen, die durch Diazotieren einer Lösung von 20 g Dianisidin in 160  $cm^3$  Wasser und 40  $cm^3$  konzentrierter Salzsäure mit 15 g Natriumnitrit in 40  $cm^3$  Wasser dargestellt worden war. Es muß langsam eingegossen werden, um Übersäumen zu vermeiden.

Das ausfallende Nitril ist ein schokoladebraunes Pulver, das in Äther unlöslich, in Alkohol etwas löslich, leicht löslich in Anilin ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe.

Das nicht gereinigte, sondern nur mit Äther gewaschene Rohprodukt wog gewöhnlich zirka 27 g, es enthält etwas Kupfer- und andere Salze.

Das Nitril ist schwer verseifbar; die beste Ausbeute bekommt man durch andauerndes Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge im Silberkolben unter Rückflußkühler. Im Bombenrohr ist die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge schon nach achtstündigem Erhitzen auf 180° fast vollständig. Auch die Verseifung nach Sudborough oder Bouveault, mit 90prozentiger Schwefelsäure und Natriumnitritlösung unter Eiskühlung, kann angewendet werden, doch macht dieses Verfahren bei größeren Mengen Schwierigkeiten.

Gewöhnlich wurde das Nitril (26 bis 30 g) mit zirka 40 g Kaliumhydroxyd und 300  $cm^3$  95prozentigem Äthylalkohol Tag und Nacht in einem Silberkolben 70 bis 80 Stunden gekocht.

Dabei entwickelt sich fortwährend etwas Ammoniak und aus der Lösung scheidet sich das Kaliumsalz der Äthersäure zum Teil ab.

Der Alkohol wurde dann abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich fast alles löste. Die Lösung ist mehr oder weniger dunkelrotbraun gefärbt. Aus der filtrierten Lösung fällt mit Salzsäure die Äthersäure als ein amorpher, weichflockig-voluminöser, sehr schwer filtrierbarer, braun- bis grünschwarz gefärbter Körper aus.

### 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäure



Die so gefällte Äthersäure stellt, am Wasserbad getrocknet, ein braunschwarzes, asphaltähnliches Harz dar. Gewöhnlich wog das Rohprodukt 20 bis 22 g. Durch oftmaliges Kochen des Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalzes und dann der freien Äthersäure in alkoholischer Lösung mit Tierkohle kann sie farblos erhalten werden.

Nachdem diese Äthersäure schwer krystallisiert, schwer löslich und zum Reinigen ungeeignet ist, wurde sie nicht als Ausgangsmaterial verwendet, sondern zuerst esterifiziert. Dieser später zu beschreibende Ätherester wurde gereinigt und aus ihm die anderen Derivate dargestellt. Es war nämlich zu erwarten, daß dieser gut krystallisieren werde, denn die 4, 4'-Biphenyldicarbonsäure ist sogar in der Literatur als amorph beschrieben; ihr Ester krystallisiert dagegen in weißen Blättchen.<sup>1</sup> In der Tat krystallisiert auch der 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäuremethyldiester sehr gut, und zwar auch in Blättchen.

Aus diesem kann die Äthersäure durch Befeuchten mit Alkohol und vierstündigem Kochen mit starker Kalilauge rein erhalten werden.

<sup>1</sup> A. E. Tschitschibabin, Berl. Ber., 40, 1810 (1907).

Die Äthersäure ist in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform praktisch unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich und in Eisessig leicht löslich.

Aus Alkohol krystallisiert sie als weißes Pulver, das unter dem Mikroskop sich als aus sehr feinen, verfilzten Nadeln bestehend erweist.

Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 270 bis 271·5°.

I. 0·1508 g Substanz gaben 0·3522 g Kohlensäure und 0·0614 g Wasser.

II. 0·0977 g Substanz gaben 0·1505 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	I	II	
C .....	63·70	—	63·58
H .....	4·55	—	4·67
-OCH <sub>3</sub> .....	—	20·34	20·54

Dikaliumsalz. Die mit wässriger Kalilauge neutralisierte Äthersäure wird heiß mit heißem Alkohol so lange versetzt, daß die Lösung noch in der Hitze klar bleibt. Beim Abkühlen krystallisiert das Salz fast vollständig aus. Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert es in mikroskopischen Nadeln, aus verdünnten in langen Nadeln. In Wasser ist dieses Salz sehr leicht löslich, so daß es aus Wasser nicht umkrystallisiert werden kann. Es krystallisiert mit 2 Molen Krystallwasser, von welchen die letzten Reste sehr schwer abgegeben werden.

So wurden 0·1719 g lufttrockenes Salz im Vakuum über 8 Stunden bei 185° getrocknet und verloren dabei nur 0·0108 g Wasser, entsprechend 1·408 Molen. Beim nochmaligen Erhitzen bis zu 185° blieb das Gewicht konstant. Die Kaliumbestimmung gab aber 19·98% K statt 20·68% (berechnet für das wasserfreie Salz).

0·1729 g wurden bei 235° im Vakuum getrocknet, und verloren dabei 0·0128 g Wasser, entsprechend 1·68 Molen. Erst bei 245° gab das Salz noch Wasser ab, färbte sich dabei aber schon etwas braun.

0·1729 g verloren 0·0150 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6K_2 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	8·67	8·70

I. 0·1534 g lufttrockene Substanz gaben 0·0635 g Kaliumsulfat.

II. 0·1572 g wasserfreie Substanz gaben 0·0727 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{16}H_{21}O_6K_2 + 2H_2O$	$C_{16}H_{12}O_6K_2$
K . . . . .	18·58	20·75	18·88	20·68

Silbersalz. Durch direktes Fällen des Kaliumsalzes mit überschüssigem Sibernitrat dargestellt, ist das Salz gelatinös, schwer filtrierbar und es gibt nach dem Trocknen im Exsikkator ganz falsche Analysen. Z. B. 33·94% Silber statt 41·83%. Beim Trocknen im Xylobad und auch bei 170° verliert es fortwährend Wasser. Beim Stehen färbt es sich braun bis hellviolett. Dieses gelatinöse Salz wurde, nachdem es zirka 8 Tage mit Wasser im Dunkeln gestanden, längere Zeit mit Wasser kräftig gekocht. Es wird dabei, trotzdem es in Wasser unlöslich ist, krystallinisch, färbt sich aber noch mehr braun bis violett.

Es krystallisiert in Nadeln und gibt, im Exsikkator getrocknet, im Tiegel geglüht, etwas zu hohen Silbergehalt (42·27% Silber statt 41·83%).

Die weiß gebliebenen Partien des gelatinösen Salzes, oder ein frisch dargestelltes stellen nach dem Kochen mit Wasser ein braunes Pulver dar, das sich aber unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist und genaue Analysenresultate gibt.

0·1502 g Salz gaben 0·0628 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6Ag_2$
Ag . . . . .	41·81	41·83

## 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäuredimethylester



Die rohe Äthersäure wurde über Leinenfilter abgesaugt, am Tonteller abgepreßt, am Wasserbad getrocknet, fein pulverisiert, im Exsikkator getrocknet, mit konzentrierter Schwefelsäure zum Brei angerührt und mit zirka 200 bis 300  $cm^2$  Methylalkohol zirka 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Dabei löst sich der größte Teil auf und im Eiskasten fällt über Nacht eine braunschwarze krystallinische Masse aus, die abgesaugt, getrocknet und mit Benzol extrahiert wird. Ungelöst bleibt die Äthersäure, anorganische Salze und die meisten Verunreinigungen. Der aus Benzol auskrystallisierte Ätherester wird dann mehrmals unter Kochen mit Tierkohle aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert.

In reinem Zustande krystallisiert der Körper in weißen, naphthalinähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. Er ist in Äther schwer löslich, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in heißem Benzol.

Derselbe Körper wurde aus der Äthersäure auch mit Diazomethan erhalten.

Die Ausbeute an reinem Ätherester ist 8 bis 10 g aus 20 g Dianisidin.

I. 0·1559 g Substanz gaben 0·3755 g Kohlensäure und 0·0775 g Wasser.

II. 0·1893 g Substanz gaben 0·5360 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_4$
	I.	II.	
C . . . . .	65·68	—	65·42
H . . . . .	5·56	—	5·49
$OCH_3$ . . . . .	—	37·37	37·59

## 3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäure



Sie wird sowohl aus dem Ätherester als aus der Äthersäure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Die Entmethylierung gelingt auch mit der konstant siedenden Bromwasserstoffsäure, doch ist drei- bis vier stündiges Kochen mit einem großen Überschuß erforderlich. Bei größeren Mengen bleibt jedoch manchmal die Verseifung unvollständig.

Die Säure ist so dargestellt ein weißes, schwer lösliches, amorphes Pulver. Die Substanz ist etwas löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol. Sie kann durch Lösen in kochendem Alkohol und Versetzen mit so viel Wasser, daß die Flüssigkeit noch in der Hitze klar bleibt, durch allmähliche Ausscheidung als weißes Pulver erhalten werden, dessen krystallinische Beschaffenheit unter dem Mikroskop nicht sicher erscheint.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensive Violett-färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich farblos; fällt daraus mit Wasser wieder in Flocken aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 318°.

Die Substanz wird beim Trocknen bis zu zirka 160 bis 165° nicht merklich leichter, enthält also kein Krystallwasser. Bei höheren Temperaturen verliert sie dagegen an Gewicht. Erst bei 245° im Vakuum bräunt sie sich ein wenig, nachdem z. B. 0·1802 g Substanz 0·0211 g an Gewicht verloren, was 2·018 Molen Wasser entsprechen würde. Gegen die Annahme von Krystallwasser sprechen die Analysen, die vor und nach dem Trocknen auf die wasserfreie Substanz stimmen. Die Säure scheint also ohne Zersetzung flüchtig zu sein.

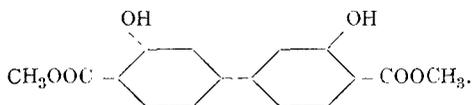
- I. 0·1516 g lufttrockene Substanz gaben 0·3398 g Kohlensäure und 0·0504 g Wasser.
- II. 0·1592 g bei 245° getrocknete Substanz gaben 0·3592 g Kohlensäure und 0·0527 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6$
	I	II	
C .....	61·13	61·62	61·29
H .....	3·72	3·70	3·68

Diese Säure löst sich beim Kochen mit Thionylchlorid erst nach zirka 2 Stunden auf. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids bleibt ein Öl zurück, das noch weiter Schwefeldioxyd und Salzsäure abgibt und nach längerem Stehen zu einer amorph aussehenden, in Benzol unlöslichen Masse erstarrt. Es ist wahrscheinlich ein Gemisch von Anhydriden, wie von H. Meyer bei der Salizylsäure beobachtet worden ist.<sup>1</sup>

### 3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäuredimethylester



Man erhält den Ester durch zirka siebenstündiges Kochen der freien Säure mit viel Methylalkohol (worin sie ebenso wie der sich bildende Ester zum größten Teil suspendiert bleibt) unter Zusatz von Schwefelsäure. Äußerlich ist am Reaktionsgemisch keine Veränderung sichtbar, jedoch ist die Veresterung ziemlich weitgehend.

Es wird abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen, mit Benzol extrahiert, welches nur den Ester löst und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Der in Benzol unlösliche Rückstand (Oxysäure) kann natürlich zu weiterer Esterifizierung verwendet werden. Der Ester krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln. Er ist in heißem Benzol und Eisessig leicht löslich, in Alkohol und Äther dagegen sehr schwer.

Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung nicht. Aus Benzol zweimal umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 213 bis 215°.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 415 (1901).

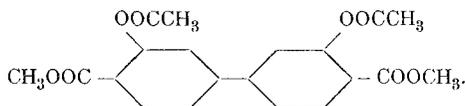
Die Schwerlöslichkeit der Substanz bringt es mit sich, daß bei der Methoxylbestimmung, in üblicher Weise ausgeführt, zu niedere Werte erhalten werden (etwa 16% statt 20·54%). Wird die Bestimmung unter Zusatz von Phenol<sup>1</sup> ausgeführt, dann erhält man gute Resultate.

0·1492 g Substanz gaben 0·2267 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4(OCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub> .....	20·06	20·54

### 3, 3'-Diacetoxypiphenyl-4 4'-Dicarbonsäuredimethylester



Man kocht den Ester etwa 2 Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat. Nach dem Eingießen der Lösung in Wasser scheiden sich allmählich schwere Krystalle aus, indem das Anhydrid in Lösung geht. Sie können vorteilhaft aus Alkohol oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden, woraus sie sich in dem Ätherester ähnlichen, Blättchen ausscheidet. In Alkohol ist das Acetat leicht löslich. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 140 bis 142°. Die aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz ausfallende zweite Fraktion schmilzt bei 136 bis 138°.

0·1652 g Substanz gaben 0·3763 g Kohlensäure und 0·0715 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
C .....	62·13	62·16
H .....	4·84	4·7

<sup>1</sup> Weishut, Monatshefte für Chemie, 33, 1165 (1912).

**3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäuredichlorid**

Die Äthersäure gibt im Gegensatz zur Oxysäure mit Thionylchlorid sehr glatt ein Chlorid. Sie wird vom Thionylchlorid beim Kochen schnell gelöst.

Nach dem Entfernen des Thionylchlorids bleibt ein weißer Rückstand, der in Benzol leicht löslich, in Ligroin fast unlöslich ist.

Aus Benzol umkrystallisiert, fällt er in Nadeln vom Schmelzpunkt  $170^{\circ}$  aus. Beim Stehen riecht er nach Salzsäure und der Schmelzpunkt sinkt.

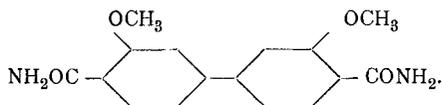
0·2730 g Chlorid wurden mit überschüssiger Kalilauge (zirka  $50 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normaler KOH) gekocht, die Lösung genau neutralisiert und mit  $\frac{1}{10}$  normalem  $\text{AgNO}_3$  nach Mohr titriert.

Verbraucht wurden  $15\cdot3 \text{ cm}^3$  Silbernitratlösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$
Cl.....	19·88	20·92

Der Umschlag ist unscharf und die Ungenauigkeit der Analyse wird dadurch und durch die Zersetzlichkeit des Chlorids erklärt.

**3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäurediamid**

Dieses Amid wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die benzolische Lösung des Chlorids bis zur Sättigung.

Dabei fällt sofort Salmiak und das Amid aus; in Benzol gehen nur Spuren von Amid in Lösung. Das Gemisch von

Salmiak und Amid wurde mit Wasser erwärmt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Amid krystallisiert dabei in großen Nadeln aus.

Das Amid ist in heißem Wasser ziemlich löslich; dagegen fast unlöslich in Benzol.

Die so aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz enthält 1 Mol Krystallalkohol.

0·6660 g Substanz verloren bei 165° 0·0885 g Krystallalkohol.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2 + C_2H_5OH$
$C_2H_5OH$ . . . . .	13·29	13·30

Die Substanz verliert den Krystallalkohol im Exsikkator über Schwefelsäure nicht.

Das krystallalkoholhaltige Amid schmilzt unscharf bei 254 bis 260°, das alkoholfreie scharf bei 260 bis 261°.

0·1646 g lufttrockene Substanz gaben 0·3746 g Kohlensäure und 0·0930 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2 + C_2H_5OH$
C . . . . .	62·09	62·39
H . . . . .	6·32	6·40

0·1371 g bei 165° getrocknete Substanz gaben 11·1 cm<sup>3</sup> N bei 18° und 751 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$
N . . . . .	9·38	9·34

#### 4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-Dioxybiphenyl



2 g Chlorid der Äthersäure wurden mit zirka 50 g Benzol und zirka 4 bis 4·5 g Aluminiumchlorid 2 Stunden am Wasserbad gekocht. In der Hitze beginnt die Salzsäure-

entwicklung sofort unter Braunfärbung des Reaktionsgemisches und am Boden scheidet sich ein braunes Öl aus.

Das Gemisch wurde mit Wasser und Eis versetzt, wobei es sich etwas erwärmte. Das Benzol wurde am Wasserbad abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und das Ungelöste abgesaugt.

Der gelb gefärbte Niederschlag löst sich bis auf einen ganz kleinen Rest in Kalilauge auf, welcher wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung fällt ein gelber, flockiger Körper aus, der dekantiert, abgesaugt und auf der Tonplatte abgepreßt wurde. Aus 95prozentigem Alkohol, worin die Substanz schwer löslich ist, mit etwas Tierkohle umkrystallisiert, fällt sie als schwachgelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als zu Sternchen vereinigte Nadeln erscheint. Sie krystallisiert aber auch in losen, langen Nadeln.

Die Methoxygruppen sind durch Aluminiumchlorid verseift worden, und der Körper dürfte im wesentlichen das freie Oxyketon sein. Dafür spricht die Löslichkeit in Kalilauge, die Tatsache, daß eine Methoxylbestimmung unter Phenolzusatz nur 1·05%  $-OCH_3$  ergab statt 14·69% und schließlich, daß aus dem Filtrate von der Fällung mit Kohlendioxyd auf Säurezusatz sich eine Säure abscheidet, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rotviolettffärbung gibt, daher wenigstens zum Teil aus Dioxydicarbonsäure bestehen muß.

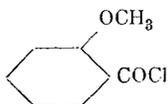
Das so dargestellte Oxyketon schmilzt bei 210 bis 213·5°, während das mit Jodwasserstoff vollständig entmethylierte und aus Alkohol umkrystallisierte bei 215·5 bis 217·5° schmilzt. Das Oxyketon ist in Alkohol und Äther schwer löslich, in Aceton ziemlich leicht und in Benzol sehr leicht löslich. Durch heiße Kalilauge wird der Körper zum Teil verändert.

0·1217 g Substanz gaben 0·3524 g Kohlendioxyd und 0·0527 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_4$
C .....	78·98	79·18
H .....	4·84	4·60

Es ist schon von Hartmann und Gattermann<sup>1</sup> beobachtet worden, daß das Aluminiumchlorid Phenoläther, sowie Säureester verseift, was auch technische Anwendung findet.<sup>2</sup> Ein dem oben beschriebenen ähnlicher Fall ist von Graebe und Ullmann<sup>3</sup> beobachtet worden, die aus



direkt das Oxybenzophenon erhielten.

Das neue Oxyketon färbt sich, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, zunächst orangerot und gibt dann eine intensiv gelbgrün fluoreszierende Lösung.

Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung des Ketons in Aceton oder Alkohol eine rotbraune Färbung.

#### 4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-Dimethoxybiphenyl



Das Oxyketon läßt sich mit Diazomethan in ätherischer Suspension nicht, oder nur äußerst langsam methylieren, denn es ist keine Gasentwicklung zu beobachten und nach 24stündigem Stehen enthielt der Niederschlag nur Spuren in Lauge unlöslicher Substanz.

Die Methylierung gelingt dagegen leicht mit Dimethylsulfat. Wird das Oxyketon in kleinem Überschuß von 2normaler Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt, so verläuft die Reaktion träge und sie muß durch Anwärmen beschleunigt werden. Nach beendeter Reaktion wird alkalisch gemacht, von dem ausgeschiedenen Methoxyketon abgossen und dieses aus Alkohol umkrystallisiert.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 3531 (1892).

<sup>2</sup> Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für org.-chem. Laboratorien (3. Aufl.), p. 1171.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 29, 824 (1896).

Der Körper ist in Äther und Alkohol leicht löslich, in Benzol sehr leicht. Er kristallisiert aus Alkohol in farblosen flachen Nadeln und schmilzt bei 156 bis 158°.

0·1328 g Substanz gaben 0·1482 g Jodsilber (Phenolzusatz).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{16}O_2(OCH_3)_2$
-OCH <sub>3</sub> . . . . .	14·73	14·69

Es war zu erwarten, daß das freie Oxyketon und das methylierte dieselbe Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure geben werde, denn auch das  $\beta$ -Dibenzoylbiphenyl<sup>1</sup> löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter und auch schon das Benzophenon mit gelber Farbe auf.

Auch sonst steht das Verhalten dieses Oxyketons nicht ohne Analogie da. Das Benzoylresorzin von Doebner<sup>2</sup> gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote, das Dibenzoylresorzin eine blutrote Färbung. Ebenso lösen sich diese Oxyketone, die sonst farblos sind, in Alkalien mit gelber Farbe; das neue gelbe Oxyketon ist auch in alkalischer Lösung viel tiefer gelb als sonst.

Die Schwierigkeit der Methylierung und die gelbe Farbe stimmen mit den Untersuchungen von Kostanecki, Graebe,<sup>4</sup> Herzig<sup>5</sup> und Tambor<sup>6</sup> überein, wonach die zur Carbonylgruppe orthoständige Hydroxylgruppe schwer alkylierbar und die partiell bis auf eben diese Gruppe alkylierten Derivate noch farbig, während die vollkommen ätherifizierten rein weiß sind. Das gilt auch im vollen Umfang beim 2, 3, 4-Trioxybenzophenon, beim Dibenzoylhydrochinon,<sup>7</sup> beim 2, 5-Dioxybenzophenon<sup>8</sup>

<sup>1</sup> N. Wolf, Berl. Ber., *14*, 2031 (1881).

<sup>2</sup> Annalen, *210*, 249 (1881).

<sup>3</sup> Berl. Ber., *26*, 71 (1893); *26*, 2902; *28*, 2309 (1895).

<sup>4</sup> Annalen, *349*, 204 (1906).

<sup>5</sup> Herzig und K. Klimosch, Monatshefte für Chemie, *30*, 527 (1909).

<sup>6</sup> Berl. Ber., *41*, 789 (1908); *43*, 1882 (1910).

<sup>7</sup> Doebner, Annalen, *210*, 264; Herzig, Monatshefte für Chemie, *30*, 527.

<sup>8</sup> Herzig und Hofmann, Berl. Ber., *41*, 143 (1908).

und beim neuen Oxyketon, das selbst gelb ist, der Diäther aber farblos; dagegen ist das 2,4-Dioxybenzophenon<sup>1</sup> (Doebner's Benzoylresorzin) trotz der orthoständigen Hydroxylgruppe farblos.

### 3-Oxybiphenyl-4,4'-Dibarbonsäure



Diese Säure wurde zuerst aus Oxybenzidin dargestellt. Das Oxybenzidin wurde nach der Vorschrift von A. Weinberg<sup>2</sup> durch Kombination von *p*-Phenolsulfosäure mit Diazobenzolchlorid erhalten. Der entstandene Azofarbstoff wird saurer Reduktion unterworfen, wodurch zugleich Benzidinumlagerung bewirkt wird. Dann wird die Sulfogruppe durch Erhitzen mit Wasserdampf unter Druck abgespalten.

Dieses Oxybenzidin wurde nach Sandmeyer in das Nitril übergeführt, dieses verseift und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Dabei wurde tatsächlich, aber in minimaler Ausbeute, die erwartete Oxyssäure erhalten, was durch Vergleich mit den Eigenschaften der später in größerer Menge dargestellten Säure festgestellt werden konnte.

Bei den nächsten Versuchen wurde darum vom Äthoxybenzidin ausgegangen, wobei bessere Ergebnisse erzielt worden sind.

Der Firma Cassella & Comp., welche Herrn Prof. Goldschmidt eine reichliche Menge dieses Präparates zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle hierfür der Dank ausgesprochen.

Mit diesem technischen Äthoxybenzidin wurde genau so verfahren wie mit Dianisidin. Das Nitril hat jedoch ein etwas anderes Aussehen. Es ist schwarz, schwammig, porös und zu Klumpen zusammengeschmolzen. Es wurde genau so lange verseift wie das Nitril aus Dianisidin und die resultierende

<sup>1</sup> E. Fischer, *Annalen*, 371, 317 (1910).

<sup>2</sup> *Berl. Ber.*, 20, 3171 (1887).

Äthersäure hat dasselbe Aussehen; sie gibt aber keinen krystallinischen Ätherester.

Wahrscheinlich ist dieser Ätherester so leicht löslich, daß er in so unreinem Zustand überhaupt nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann, denn diese Oxysäure und ihre Derivate sind überhaupt viel leichter löslich, als die oben beschriebene Dioxysäure und deren Derivate. Nachdem der Ester der Dioxysäure viel schwerer löslich ist als deren Ätherester, so durfte erwartet werden, daß auch bei der Monooxysäure ähnliche Verhältnisse sich ergeben werden und daher der Ester für die Reinigung günstigere Bedingungen liefern werde.

Es wurde daher die rohe pulverisierte Äthersäure mit der zirka dreifachen Menge Jodwasserstoffsäure (1·7) und etwas rotem Phosphor durch zirka achtstündiges Erhitzen auf 150 bis 160° im Bombenrohr entäthyliert. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser herausgespült, verdünnt und abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Soda erwärmt, filtriert und im Filtrat die Säure mit Salzsäure gefällt.

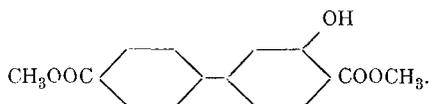
Die Substanz ist jetzt gewöhnlich heller gefärbt als vor dem Entäthylieren. Wahrscheinlich werden die Farbstoffe durch die Jodwasserstoffsäure reduziert.

Leichter und mit besserer Ausbeute gelangt man zum Ziel, wenn man die rohe Ätersäure in dem gleichen Gewicht Phenol<sup>1</sup> löst und mit der zirka dreifachen Menge Jodwasserstoffsäure (1·7) im Kolben unter Rückfluß verseift. Nach einigen Stunden wird der Kolbeninhalt mit Soda alkalisch gemacht, gekocht und abgekühlt. Das Phenol wird nicht mit Wasserdampf abgetrieben, weil es viel Verunreinigungen gelöst enthält, sondern es wird die wässrige Phase vom Phenol abgegossen und mehrmals über Glaswolle und Asbest filtriert. Aus der Sodalösung wird die Säure mit Salzsäure gefällt, heiß abgesaugt, am Tonteller abgepreßt und getrocknet.

---

<sup>1</sup> Der von Weishut bei der Methoxybestimmung empfohlene Phenolzusatz hat sich da auch präparativ bewährt.

## 3-Oxybiphenyl-4,4'-Dicarbonsäuredimethylester



Die rohe Säure wird gepulvert, mit konzentrierter Schwefelsäure angerührt, mit Methylalkohol versetzt und 5 bis 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Schon während des Kochens scheiden sich Krystalle des Esters ab. Es wird abgekühlt, abgesaugt und mit Benzol extrahiert. Der Ester krystallisiert aus und wird dann mehrmals aus gewöhnlichem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert.

In reinem Zustand stellt der Ester weiße, glänzende, lange Nadeln oder auch Blättchen vom Schmelzpunkt  $168^{\circ}$  dar. Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen krystallisiert er in Blättchen, aus verdünnten in Nadeln. Durch Impfen der Lösung kann die Krystallform bestimmt werden. Er ist in heißem Äther ziemlich leicht, in Alkohol leicht und in Benzol sehr leicht löslich.

- I. 0·1552 g Substanz gaben 0·3828 g Kohlendioxyd und 0·0699 g Wasser.  
 II. 0·2034 g Substanz gaben 0·3362 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_3(OCH_3)_2$
	I.	II.	
C .....	67·26	—	67·12
H .....	5·04	—	4·93
-OCH <sub>3</sub> .....	—	21·82	21·68.

Da man zwischen dieser Oxybiphenylsäure und der 2,3-Oxynaphthocsäure eine Analogie vermuten konnte, wurde, trotzdem dieser Ester farblos ist, mit ihm ein Kondensationsversuch mit Benzaldehyd nach der Vorschrift von Franz Friedl<sup>1</sup> unternommen. Dabei wurde der Ester unverändert zurückgewonnen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 917 bis 932 (1910).

**3-Azetoxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäuredimethylester**

Dieses Acetat wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Diacetat des oben beschriebenen Dioxysäureesters.

Am besten wird es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus nicht zu konzentrierten Lösungen fällt es in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 119° aus.

Es ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich; viel leichter als der Oxyester.

0·1657 g Substanz gaben 0·4005 g Kohlendioxyd und 0·0752 g Wasser

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6$
C .....	65·92	65·84
H .....	5·07	4·92

**3-Oxybiphenyl-4, 4'-Dicarbonsäure**

Bei der Verseifung des Esters mit Jodwasserstoffsäure oder Kalilauge entsteht die Säure als ein weißes, scheinbar amorphes Pulver. Die Substanz ist in Methyl- und Äthylalkohol-Eisessig und Essigäther löslich; in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und auch in Wasser fast unlöslich. Aus Methylalkohol oder Eisessig krystallisiert sie in mikroskopischen Nadeln. Die alkoholische Lösung gibt eine violette Eisenchloridreaktion.

Die Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 324 bis 325°. Aus wasserhaltigem Methylalkohol krystallisiert sie mit einem Mol Krystallwasser in kleinen Nadeln, die schon an der Luft etwas verwittern; die letzten Reste des Krystallwassers werden aber selbst bei höherer Temperatur nur langsam abgegeben.

Die Krystallwasserbestimmung nahm nachstehenden Verlauf: 0·2102 g der im Exsikkator gestandenen Substanz wurden zuerst zirka 3·5 Stunden im Xylolbad getrocknet; dabei verloren sie 0·0100 g Wasser, dann verloren sie nach 1·5 Stunden bei 170° noch 0·0010 g Wasser und nach weiteren 5 Stunden betrug der Gewichtsverlust 0·0008 g.

0·2102 g Substanz verloren also 0·0118 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$
H <sub>2</sub> O .....	5·62	6·52

- I. 0·1794 g lufttrockene Substanz gaben 0·4018 g Kohlendioxyd und 0·0755 g Wasser.
- II. 0·1467 g 15 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure gestandene Substanz gaben 0·3298 g Kohlendioxyd und 0·0589 g Wasser.
- III. 0·1418 g bei 170° getrocknete Substanz gaben 0·3392 g Kohlendioxyd und 0·0510 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$	$C_{14}H_{10}O_5$
C .....	61·08	61·34	65·24	60·87	65·11
H .....	4·70	4·49	4·02	4·38	3·91

Dikaliumsalz. Die Säure wird mit Kalilauge neutralisiert, die Lösung stark eingedampft und heiß mit heißem Alkohol versetzt, wobei das Salz in kleinen feinen Nadeln ausfällt. Enthält die Lösung zu viel Wasser, so wird das Salz auch durch viel Alkohol nicht zur Abscheidung gebracht und es fällt auch beim Stehen in der Kälte nicht aus. Es krystallisiert mit einem Mol Krystallwasser.

0·1573 g lufttrockenes Salz verloren bei 165° im Vakuum 0·0086 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_5K_2 \cdot H_2O$
H <sub>2</sub> O .....	5·46	5·14

I. 0·1266 g lufttrockenes Salz gaben 0·0620 g Kaliumsulfat.

II. 0·1485 g bei 165° getrocknetes Salz gaben 0·0770 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_8O_5K_2 \cdot H_2O$	$C_{14}H_8O_5K_2$
K .....	21·98	23·27	22·20	23·39

Disilbersalz. Durch direktes Fällen des Kalisalzes mit Silbernitrat entsteht ein gelatinöses Salz, das nach längerem Kochen mit Wasser pulverig zu Boden fällt, ohne daß auch unter dem Mikroskop krystallinische Beschaffenheit mit voller Sicherheit erkannt werden könnte. Makroskopisch ist es ein hellbraunes Pulver, das kein Krystallwasser enthält.

0·1216 g Substanz gaben 0·0558 g Silber.

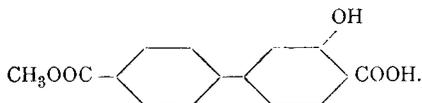
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_{14}H_8O_5Ag_2$	$C_{14}H_8O_5Ag_2$
Ag .....	45·88	45·72.

### Die isomeren Estersäuren der 3-Oxybiphenyl-4,4'-Dicarbonsäure.

Infolge der asymmetrischen Struktur der Säure kann sie zwei isomere Estersäuren liefern, welche ich mich bemüht habe darzustellen, wobei ich mich an die reichen Erfahrungen hielt, welche in den Arbeiten Wegscheider's und seiner Schüler auf diesem Gebiet niedergelegt sind; insbesondere auch bei der Oxyterephthalsäure.<sup>1</sup>

#### Die $\beta$ -Estersäure oder 3-Oxybiphenyl-4-Carbonsäure- 4'-Carbonsäuremethylester



2·27 g Neutralester wurden in zirka 150  $cm^3$  Methylalkohol suspendiert und mit 4  $cm^3$  einer doppeltnormalen Kalilauge

<sup>1</sup> R. Wegscheider und K. Bittner, Monatshefte für Chemie, 21, 646 (1900).

(entsprechend 0·4488 g Kaliumhydroxyd: 1 Mol auf 1 Mol) bis zur neutralen Reaktion gekocht, was nach zirka 3·5 Stunden erreicht war. Ein Teil des Salzes scheidet sich dabei aus. Jetzt wurde das Gemisch mit dem zirka vier- bis fünffachen Volumen Wasser verdünnt, am Wasserbad angewärmt und vom unverseiften Neutralester (0·4 g) abfiltriert.

Im Eiskasten krystallisiert der größte Teil der Estersäure als Kaliumsalz aus. Aus dem in Lösung gebliebenen Gemisch der Kaliumsalze der Estersäure und der freien Oxysäure kann die Estersäure nach dem Fällen mit Salzsäure durch Kochen mit Benzol extrahiert werden, denn die freie Säure ist in Benzol unlöslich.

Die Estersäure ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Äther leicht löslich. Sie krystallisiert aus Alkohol oder verdünntem Alkohol in Blättchen, aus Benzol in sehr kleinen, schönen, langen Nadeln.

Diese Estersäure gibt, in Alkohol gelöst, mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung, was beweist, daß die dem Hydroxyl nicht benachbarte Carboxylgruppe esterifiziert ist.

Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 240 bis 241·5°.

0·1310 g Substanz gaben 0·1125 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_4(OCH_3)$
-OCH <sub>3</sub> . . . . .	11·34	11·40.

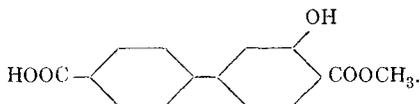
Kaliumsalz. Dieses Salz wurde, wie oben beschrieben, bei der Darstellung der Estersäure direkt erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann aus Wasser sehr gut umkrystallisiert werden. Es scheidet sich daraus in mikroskopischen, feinen Nadeln ab, die zu großen Büscheln vereinigt sind. Es enthält kein Krystallwasser.

0·1119 g Substanz gaben 0·0315 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_5K$
K . . . . .	12·63	12·60

Die  $\alpha$ -Estersäure oder 3-Oxybiphenyl-4-Carbonsäuremethyl-  
ester-4'-Carbonsäure



1·482 g Oxysäure wurden mit wässriger Kalilauge neutralisiert. Die Säure löst sich erst beim Eintritt der neutralen Reaktion auf. Zu der so neutralisierten Säure wurde die gleiche Menge Oxysäure zugesetzt und einen ganzen Tag gekocht, weil sich die in Wasser unlösliche Säure langsam mit dem neutralen Kaliumsalz in Lösung umzusetzen scheint. Dann wurde das Gemisch zur Trockne eingedampft und mit großem Überschuß (30 g) von Jodmethyl durch 18 Stunden im Bombenrohr auf 125° erhitzt.

In verdünntem Ammoniak ist fast alles löslich.

Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure gefällt; das Gemisch der freien Säure und Estersäure getrocknet und mit Benzol gekocht. Aus Benzol kristallisiert nach starkem Verdunsten des Lösungsmittels die Estersäure in Nadeln, die bei 215 bis 216° ohne Zersetzung schmelzen. Diese Estersäure gibt im Gegensatz zu den anderen mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Sie ist in Benzol, Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich.

Die Ausbeute an dieser Estersäure war sowohl bei diesem als auch bei einem anderen Versuch, wo mit Jodmethyl und Methylalkohol durch 24 Stunden im Bombenrohr auf 135° erhitzt wurde, minimal und es kann daher nicht verbürgt werden, daß sie vollkommen rein gewesen ist; jedenfalls aber ist sie frei von der isomeren Estersäure gewesen, weil die Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung negativ ist.

4·855 mg Substanz gaben 11·85 mg Kohlendioxyd und 2·01 mg Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5$
C .....	66·57	66·16
H .....	4·63	4·44.

Diese Mikroverbrennung nach Pregl hat Herr K. Drechsler ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke.

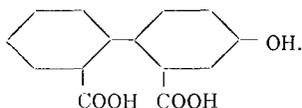
Durch das verschiedene Verhalten der Estersäuren gegen Eisenchlorid in alkoholischer Lösung ist die Konstitution gegeben. Außerdem schmilzt die  $\alpha$ -Estersäure ohne Zersetzung, die  $\beta$ -Estersäure unter Gasentwicklung, was darauf hindeutet, daß die  $\beta$ -Estersäure eine Salizylsäure ist, welche bekanntlich, rasch erhitzt Kohlendioxyd abspaltet.

Ob die  $\beta$ -Estersäure in Chloroform leichter löslich sei, wie es bei  $\beta$ -Oxyterephthalsäure der Fall ist, konnte, bei der geringen verfügbaren Menge von  $\alpha$ -Estersäure, nicht festgestellt werden.

Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf das saure Salz entsteht also wie immer die  $\alpha$ -Estersäure.<sup>1</sup> Bei der partiellen Verseifung des Diesters mit Kalilauge verhält sich diese Oxybiphenyldicarbonsäure wie die Oxyterephthalsäure: es wird dasjenige Carboxyl zuerst verseift, wo sterische Hinderungen stärker wirksam sind; während gewöhnlich das Umgekehrte der Fall ist.

Ob diese Säure auch, wie die Oxyterephthalsäure, eine Ausnahme von der von Wegscheider<sup>2</sup> aufgestellten Regel darstellt, wonach bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutral-ester jenes Carboxyl zuerst verseift wird, welches bei der Esterifizierung mit Salzsäure oder Schwefelsäure zuerst esterifiziert wird, so daß verschiedene Estersäuren entstehen, kann nicht gesagt werden, denn es wurde mit Salzsäure nicht versucht und mit Schwefelsäure nur mit unreiner Substanz in der Hitze und mit viel Schwefelsäure, wobei nur der Neutralester erhalten werden konnte.

*p*-Oxydiphensäure (4-Oxybiphenyl-2,2'-Dicarbonsäure)



Diese Säure ist von den Entdeckern J. Schmidt und R. Schall<sup>3</sup> als gelb beschrieben worden. Aus diesem Grunde

<sup>1</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 142; 18, 630 (1897).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 148 (1895).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 38, 3769 (1905).

hatte sie mein Interesse erweckt, da sich vermuten ließ, daß sie, falls die Angabe richtig war, wie die 2, 3-Oxynaphthoesäure Ketoenoltautomerie zeigen werde.

Die Säure wurde nach der Vorschrift der genannten Autoren aus dem, nach Angabe von Schmidt und Austin,<sup>1</sup> bereiteten 2-Nitrophenanthrenchinon durch Überführung in die 4-Nitrodiphensäure, Reduktion zur Aminodiphensäure und darauf folgende Diazotierung und Verkochung dargestellt.

Ich erhielt auf diese Weise tatsächlich eine hellgelb gefärbte Säure vom Schmelzpunkt 245 bis 246° wie Schmidt und Schall. Durch Kochen mit Tierkohle läßt sich diese Säure nicht entfärben. Überschüssiges Bleiacetat fällt einen gelblichen, flockigen Niederschlag aus, der in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde.

Das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingedampft; dabei krystallisierte eine bedeutend heller gefärbte Säure. Farblos konnte sie auf diese Weise jedoch nicht erhalten werden.

Bei dem Versuch die gelbe Säure (freie Säure, weil Ester nicht darstellbar<sup>2</sup>) mit Benzaldehyd nach F. Friedl<sup>3</sup> unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff zu kondensieren, fiel über Nacht im Eiskasten aus der Benzaldehydlösung ein farbloser Körper aus, der sich nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und nach seinen Löslichkeitsverhältnissen als unveränderte Säure erwies.

Die Entfärbung gelingt auch ohne Anwendung von Chlorwasserstoff durch einfaches Umkrystallisieren aus Benzaldehyd oder auch durch Fällen mit Benzol aus Benzaldehydlösung, wobei die Mutterlauge gelb bleibt, was beweist, daß der beigemengte Farbstoff in Lösung bleibt und nicht eine Entfärbung durch chemische Reaktion eintritt. Die entfärbte Säure schmilzt um etwas höher als die gelb gefärbte (zirka 0·5°).

<sup>1</sup> Berl. Ber., 36, 3731 (1903).

<sup>2</sup> J. Schmidt und R. Schall, Berl. Ber., 38, 3770 (1905).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 917 (1910).