

Über Salze von *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin mit organischen Säuren

Von

FRITZ FEIGL und L. POPP-HALPERN

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1931)

Soweit aus der Literatur ersichtlich ist, verhalten sich die drei isomeren Phenylendiamine gegenüber Mineralsäuren durchwegs als zweisäurige Basen, indem jede NH_2 -Gruppe je ein Äquivalent Säure bindet. Da über Salze mit organischen Säuren keine Angaben zu finden waren, stellten wir diesbezügliche Versuche an, wobei uns besonders die Frage interessierte, ob die Sonderstellung der Ortho-Verbindung bei der Imidazolbildung auch im Typus der Salze mit organischen Säuren zum Ausdruck käme.

Die Darstellung von Salzen gelingt leicht durch Vereinigung der Komponenten in absolut ätherischer oder alkoholischer Lösung. Wir verwendeten durchwegs einen vier- bis sechsfachen Säureüberschuß (auf zweisäurige Base berechnet) und ließen die Basenlösung zur Säurelösung zufließen; in einigen Fällen gelang es, aus absolut ätherischer Lösung die Salze mit Petroläther zur Abscheidung zu bringen. Nahezu in allen Fällen resultierten kristallinische Produkte. Ein Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln gelang nur bei den Pikraten und wir mußten uns deshalb mit dem Waschen der erhaltenen Produkte mit Äther oder Alkohol begnügen; dabei traten wesentliche Verluste auf und es war trotz Anwendung reinsten, wiederholt umkristallisierter Ausgangsprodukte nicht in allen Fällen möglich, zu völlig reinen Salzen zu gelangen. Immerhin lassen die gewonnenen Analysenergebnisse keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Salze zu.

Eine Übersicht über die verwendeten Säuren und dargestellten Salze gibt die nachstehende Tabelle.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß lediglich *p*-Phenylendiamin mit organischen Karbonsäuren (die *keine* NO_2 -Gruppen enthalten) Salze liefert, in denen jede NH_2 -Gruppe ein Äquivalent Säure bindet; *o*- und *m*-Phenylendiamin bilden in der Mehrzahl aller Fälle basische Salze. Eine Ausnahme besteht nur bei der Oxalsäure, Oxanilsäure und Diphensäure, demnach bei Säuren,

Tabelle.

Säure		Bei Vereinigung äther. Lösungen der Komponenten. Verhältnis von Base zu Säuren in den Salzen mit:				
Nr.	Name	Formel	<i>o</i> -Phenylendiamin	<i>m</i> -Phenylendiamin	<i>p</i> -Phenylendiamin	
			Diss. Konz.			
1.	Monochloressigsäure	$\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{COOH}$	$1 \cdot 55 \cdot 10^{-3}$	1:1	nicht darstellbar	1:2
2.	Dichloressigsäure	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$	$5 \cdot 10^{-2}$	1:1	1:1	1:2
3.	Trichloressigsäure	$\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$	$3 \cdot 10^{-1}$	1:1	nicht darstellbar	1:2
4.	Zyanessigsäure	$\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{COOH}$	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$	1:1	"	1:2
5.	Phenyllessigsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	$5 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$	1:1	"	1:2
6.	Phenoxyessigsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$	$7 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$	1:1	1:1	1:1
7.	Äthoxyessigsäure	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$	1:1	1:1	1:2
8.	Pikrinsäure	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$	$1 \cdot 6 \cdot 10^{-1}$	1:1	1:1	1:1
9.	Benzolsulfosäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2 \cdot 10^{-1}$	1:2	1:2	1:2
10.	<i>o</i> -Nitrobenzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COOH}$	$6 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$	1:1	1:1	1:1
11.	<i>m</i> -Nitrobenzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COOH}$	$3 \cdot 45 \cdot 10^{-4}$	1:1	nicht analysenrein erhältlich	1:1
12.	Oxansäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCOOH}$	$1 \cdot 21 \cdot 10^{-2}$	1:2	nicht darstellbar	1:2
13.	Dibrombernsteinsäure	HOOCCHBrCHBrCOOH		2:1	2:1	1:1
14.	Benzalmalonsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C}(\text{COOH})_2$	$4 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$	2:1	nicht analysenrein erhältlich	1:1
15.	Diphensäure	$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		1:1	Darstellung nicht versucht	1:1
16.	Phthalsäure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$	2:1	2:1	1:1
17.	Oxalsäure	$\text{HOOC} \cdot \text{COOH}$	$3 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$	1:1	Darstellung nicht versucht	1:1

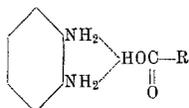
welche sich offenbar nicht direkt mit *o*-Phenylendiamin zu Imidazolen kondensieren lassen¹. Die in der Tabelle angeführten Dissoziationskonstanten zeigen, daß das verschiedene Verhalten von Karbonsäuren gegen *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin von der Dissoziationskonstante der betreffenden Säure unabhängig ist. Am deutlichsten kommt dies bei der Trichloressigsäure und Benzolsulfosäure zur Geltung, die annähernd gleiche Dissoziationskonstanten besitzen, wobei jedoch die sauren Gruppen COOH und SO₃H in ganz verschiedener Weise wirken, indem sich lediglich C₆H₅SO₃H wie eine Mineralsäure verhält.

Basische Salze liefert, wie die Tabelle zeigt, auch *p*-Phenylendiamin, mit einer einzigen Ausnahme (7), jedoch lediglich mit NO₂-haltigen Säuren; vermutlich dürfte hierfür die saure NO₂-Gruppe verantwortlich zu machen sein.

Im Sinne der WERNERSCHEN Koordinationslehre werden Verbindungen, die auf ein Säureäquivalent mehr als ein Ammoniakmolekül enthalten, als „anormale Ammoniumsalze“ bezeichnet.

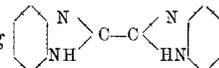
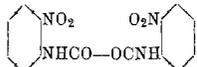


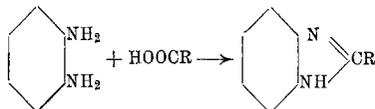
Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen basischen Salze könnten demnach gleichfalls als anormale Ammoniumsalze betrachtet werden, wenn man ihnen die allgemeine Formel



zugrunde legt.

Der Umstand, daß *o*- und *m*-Phenylendiamin, bei welchen die räumliche Nähe der NH₂-Gruppen einen Ringschluß zuläßt, lediglich mit Karbonsäuren und nicht mit Mineralsäuren derartige anormale Ammoniumsalze liefert, verweist unseres Erachtens auf eine Beziehung zur Imidazolbildung, die bekanntlich in einfacher Weise durch gemeinsames Erhitzen von *o*-Phenylendiamin mit Karbonsäuren gemäß

¹ Bei der Oxalsäure ist dies erwiesen; die Verbindung  entsteht nicht durch Verschmelzen von Oxalsäure mit *o*-Phenylendiamin, sondern über die Verbindung  durch Reduktion mit SnCl₂.



erfolgt.

Es wäre deshalb in Erwägung zu ziehen, die anormalen Ammoniumsalze des *o*-Phenylendiamins als *Vorverbindungen zur Imidazolbildung* aufzufassen. In diesen Verbindungen wäre dann die sonst durchaus bestehende Gleichartigkeit der beiden NH_2 -Gruppen erhalten geblieben und zugleich das zur Imidazolbildung erforderliche Säureäquivalent in eine solche räumliche Nähe zum Diaminmolekül gebracht, daß ein intermolekularer Wasseraustritt erfolgen kann.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Einbasische Säuren.

I. Monochloressigsäure.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 1.5 g Monochloressigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weißer, asbestartiger Körper, der in der Kälte mit absolutem Äther gewaschen wurde. Der Körper verfärbt sich beim längeren Stehen an der Luft.

Löslich in Alkohol und Wasser.

4.625 mg Substanz gaben 0.563 cm^3 N (24°, 745 mm)

0.2835 g „ „ 0.4907 g CO_2 und 0.1406 g H_2O

0.3025 g „ „ 0.2128 g AgCl.

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$. Ber.: N 13.83, C 47.38, H 5.47, Cl 17.50 %.

Gef.: N 13.71, C 47.21, H 5.55, Cl 17.40 %.

2. Mit $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Aus *m*-Phenylendiamin und Monochloressigsäure konnte weder aus ätherischer noch alkoholischer Lösung noch aus Dioxan ein Salz erhalten werden.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Darstellung wie I, 1: 0.2 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 1½ g Monochloressigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weißer Körper, der in der Kälte mit absolutem Äther gewaschen wird.

Löslich in Alkohol und Wasser.

7.101 mg Substanz gaben 0.593 cm^3 N (20°, 746 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{ClCH}_2\text{COOH})_2$. Ber.: N 9.43 %.

Gef.: N 9.55 %.

II. Dichloressigsäure.

1. Mit o -C₆H₄(NH₂)₂.

0.3 g o -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther (konzentrierte Lösung) wurden zu 0.45 g reiner Dichloressigsäure unter Umrühren zugesetzt. Nach längerem Schütteln und Rühren: weiße Kristalle, die mit wenig kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Äther und Wasser.

2.485 mg Substanz gaben 0.251 cm³ N (20°, 748 mm).

o -C₆H₄(NH₂)₂.Cl₂CHCOOH. Ber.: N 11.82%.

Gef.: N 11.58%.

2. Mit m -C₆H₄(NH₂)₂.

0.1 g m -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther (konzentrierte Lösung), wurde zu 0.45 g reiner Dichloressigsäure zugesetzt: erst fein kristallinischer Niederschlag, dann ölig. Beim Schütteln und Kühlen große, farblose Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Alkohol und Wasser.

4.344 mg Substanz gaben 0.470 cm³ N (28°, 742 mm).

m -C₆H₄(NH₂)₂.Cl₂CHCOOH. Ber.: N 11.82%.

Gef.: N 11.98%.

3. Mit p -C₆H₄(NH₂)₂.

0.1 g p -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurde zu 0.5 g reiner Dichloressigsäure zugesetzt: weißer kristalliner Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde, wobei sichtlich Lösung des Niederschlages erfolgte.

Löslich in Äther, Alkohol und Wasser.

3.007 mg Substanz gaben 0.206 cm³ N (22°, 741 mm).

p -C₆H₄(NH₂)₂.(Cl₂CHCOOH)₂. Ber.: N 7.66%.

Gef.: N 7.73%.

III. Trichloressigsäure.

1. Mit o -C₆H₄(NH₂)₂.

2.0 g o -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 12 g Trichloressigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weiße Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden. Der Körper färbt sich beim Trocknen schwach rosa.

Löslich in Wasser.

Schmelzpunkt um 150° unter Zersetzung.

8·479 mg Substanz gaben 0·774 cm³ N (22°, 736 mm).

o-C₆H₄(NH₂)₂·Cl₂CCOOH. Ber.: N 10·32%.

Gef.: N 10·23%.

2. Mit *m*-C₆H₄(NH₂)₂.

Verhält sich analog wie unter I, 2.

3. Mit *p*-C₆H₄(NH₂)₂.

2·0 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 12 g Trichloressigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weißer, asbestartiger Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde. Der Körper färbt sich beim längeren Stehen violett.

Löslich in Alkohol und Wasser.

0·1165 g Substanz gaben 6·8 cm³ N (14°, 725 mm).

p-C₆H₄(NH₂)₂·(Cl₃CCOOH)₂. Ber.: N 6·44%.

Gef.: N 6·62%.

IV. Zyanessigsäure.

1. Mit *o*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·7 g Zyanessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: feine, weiße Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden. Die Kristalle färben sich beim längeren Stehen rosa.

Löslich in Alkohol und Wasser.

1·880 mg Substanz gaben 0·372 cm³ N (24°, 732 mm).

o-C₆H₄(NH₂)₂·CNCH₂COOH. Ber.: N 21·76%.

Gef.: N 21·90%.

2. Mit *m*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·2 g *m*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·7 g Zyanessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: zunächst entsteht eine ölige Abscheidung, die beim Abkühlen und Schütteln zu weißen Kristallen erstarrt.

Löslich in Alkohol und Wasser.

1·809 mg Substanz gaben 0·353 cm³ N (18°, 739 mm).

m-C₆H₄(NH₂)₂·CNCH₂COOH. Ber.: N 21·76%.

Gef.: N 22·26%.

3. Mit *p*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·2 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·7 g Zyanessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: gelbliche Kristalle, die mit wenig kaltem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Wasser und ziemlich leicht in Äther.

5·435 mg Substanz gaben 0·990 cm³ N (28°, 738 mm).
 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{CNCH}_2\text{COOH})_2$. Ber.: N 20·15%.
 Gef.: N 20·05%.

V. Phenylessigsäure.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·2 g o -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 2·0 g Phenylessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weiße Kristalle, die mit wenig kaltem Äther gewaschen wurden. Löslich in Wasser, leicht in Äther.

3·934 mg Substanz gaben 0·411 cm³ N (24°, 743 mm).
 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$. Ber.: N 11·47%.
 Gef.: N 11·74%.

2. Mit $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Verhält sich analog wie unter I/2.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·2 g p -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 2·0 g Phenylessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weiße Kristalle, die mit wenig absolutem Äther gewaschen wurden. Löslich in Wasser, leicht in Äther.

Schmelzpunkt ungefähr 105° (um 100° Verfärbung).

4·659 mg Substanz gaben 0·294 cm³ N (23°, 751 mm).
 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Ber.: N 7·37%.
 Gef.: N 7·19%.

VI. Phenoxyessigsäure.

Darstellung nach P. GIACOSA² aus Phenol und Monochlor-essigsäure. Reinheitsprüfung durch den Schmelzpunkt.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·5 g o -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 6·0 g Phenoxyessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weiße Kristalle, die mit kaltem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Alkohol und Wasser.

Schmelzpunkt 137°.

0·0814 g Substanz gaben 7·3 cm³ N (14°, 757 mm).
 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$. Ber.: N 10·77%.
 Gef.: N 10·63%.

2. Mit $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

1·0 g m -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurde mit 6·0 g Phenoxyessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt:

² J. prakt. Chem. (2), 19, 1879, S. 396.

weißer, asbestartiger Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde.

Löslich in Alkohol und Wasser.

Schmelzpunkt 125—126° unter Zersetzung.

4·997 mg Substanz gaben 0·48 cm³ N (20°, 745 mm).

$m\text{-C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$. Ber.: N 10·77%.

Gef.: N 10·97%.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·5 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 6·0 g Phenoxyessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weiße, silberglänzende Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Alkohol und Wasser.

Schmelzpunkt 148—149° unter Zersetzung.

15·777 mg Substanz gaben 0·931 cm³ N (22°, 743 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH})_2$. Ber.: N 6·79%.

Gef.: N 6·68%.

VII. Äthoxyessigsäure.

Darstellung nach M. SEMMELET³ aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat und absolutem Alkohol.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·5 g Äthoxyessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weißer, asbestartiger Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde. Der Körper verfärbt sich bei längerem Stehen.

Löslich in Alkohol und Wasser.

1·329 mg Substanz gaben 0·158 cm³ N (26°, 745 mm).

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$. Ber.: N 13·21%.

Gef.: N 13·30%.

2. Mit $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·2 g *m*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·8 g Äthoxyessigsäure (gelöst in Äther) vereinigt: weißer, asbestartiger Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde.

Löslich in Alkohol und Wasser.

2·752 mg Substanz gaben 0·323 cm³ N (24°, 747 mm).

$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$. Ber.: N 13·21%.

Gef.: N 13·26%.

³ Bull. soc. chim. (4), I, 1907, S. 366.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.4 g p -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 1.0 g Äthoxyessigsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weiße Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2.002 mg Substanz gaben 0.240 cm³ N (28°, 745 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$. Ber.: N 13.21%.

Gef.: N 13.32%.

Diese Säure verhält sich demnach gegen o -, m - und p -Phenylendiamin gleichartig, was bei keiner stickstofffreien Monokarbonsäure angetroffen wurde; lediglich nitrierte Säuren verhalten sich analog. (Siehe theoretischer Teil.)

VIII. Pikrinsäure.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.5 g o -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 2.5 g Pikrinsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: gelbe Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in heißem Alkohol, siedendem Wasser (kristallisiert beim Erkalten aus). Das Salz wurde daher durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

Schmelzpunkt zwischen 210 und 215° unter Zersetzung.

1.652 mg Substanz gaben 0.302 cm³ N (21°, 743 mm)

1.703 mg " " " 0.314 cm³ N (20°, 743 mm).

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Ber.: N 20.77%.

Gef.: N 20.75, N 21.00%.

(aus Wasser (mit Äther
umkristallisiert) gewaschen)

2. Mit $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.2 g m -Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 2.0 g Pikrinsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: lichtgelbe Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser.

Der Körper wurde nur mit Äther gewaschen, weil er in heißem Wasser zwar löslich, aber nur noch zum geringen Teil beim Erkalten ausfällt.

1.426 mg Substanz gaben 0.265 cm³ N (20°, 746 mm).

$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Ber.: N 20.77%.

Gef.: N 20.73%.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.5 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in Äther, wurden mit 3.0 g Pikrinsäure (gelöst in Äther) vereinigt: zitronengelbe Kristalle, die mit kaltem Äther gewaschen wurden.

Löslich in siedendem Alkohol und Wasser, kristallisiert beim Abkühlen des letzteren wieder aus.

Schmelzpunkt 210—215° unter Zersetzung.

2.628 mg Substanz gaben 0.473 cm³ N (21°, 743 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Ber.: N 20.77%.

Gef.: N 20.43%.

IX. Benzolsulfosäure.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.1 g *o*-Phenylendiamin, in Alkohol gelöst, wurden mit 0.7 g Benzolsulfosäure (in Alkohol gelöst, da in Äther nahezu unlöslich) vereinigt: weiße Kristalle, die mit Alkohol gewaschen wurden.

3.274 mg Substanz gaben 0.18 cm³ N (28°, 742 mm).

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber.: N 6.09%.

Gef.: N 6.09%.

2. Mit $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.2 g *m*-Phenylendiamin, gelöst in Alkohol, wurden mit 1 g Benzolsulfosäure (in Alkohol gelöst) vereinigt: weiße Kristalle, die mit kaltem Alkohol gewaschen wurden.

2.809 mg Substanz gaben 0.147 cm³ N (24°, 752 mm).

$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})_2$. Ber.: N 6.09%.

Gef.: N 5.95%.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.2 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in Alkohol, wurden mit 1.0 g Benzolsulfosäure (gelöst in Alkohol) vereinigt: weißer, gallertartiger Körper, der mit kaltem Alkohol gewaschen wurde. Der Körper verfärbt sich beim Stehen an der Luft.

6.001 mg Substanz gaben 0.314 cm³ N (25°, 741 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber.: N 6.09%.

Gef.: N 5.84%.

X. *o*-Nitrobenzoesäure.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.3 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 2.0 g *o*-Nitrobenzoesäure (gelöst in viel Äther, da sehr schwer

löslich) vereinigt: feine, gelbe Nadelchen, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Wasser.

1·481 mg Substanz gaben 0·201 cm³ N (22°, 746 mm).

o-C₆H₄(NH₂)₂·C₆H₄(NO₂)COOH (1, 2). Ber.: N 15·27%.

Gef.: N 15·41%.

2. Mit *m*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·3 g *m*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 2·0 g *o*-Nitrobenzoesäure (gelöst in viel absolutem Äther) vereinigt: Öl, das beim Abkühlen zu gelben Kristallen erstarrt. Diese wurden mit kaltem, absolutem Äther gewaschen.

Löslich in Wasser.

3·885 mg Substanz gaben 0·548 cm³ N (14°, 740 mm).

m-C₆H₄(NH₂)₂·C₆H₄(NO₂)COOH (1, 2). Ber.: N 15·27%.

Gef.: N 15·93%.

3. Mit *p*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·3 g *p*-Phenylendiamin (gelöst in absolutem Äther) wurden mit 2·0 g *o*-Nitrobenzoesäure (gelöst in viel absolutem Äther) vereinigt: gelbe Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

Löslich in Wasser.

3·350 mg Substanz gaben 0·470 cm³ N (27°, 740 mm).

p-C₆H₄(NH₂)₂·C₆H₄(NO₂)COOH (1, 2). Ber.: N 15·27%.

Gef.: N 15·54%.

XI. *m*-Nitrobenzoesäure.

1. Mit *o*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·1 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurde mit 1·5 g *m*-Nitrobenzoesäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt und mit wenig Petroläther gefällt: weiße Kristalle, die mit wenig kaltem, absolutem Äther und Petroläther gewaschen wurden.

Löslich in Wasser und Äther.

1·558 mg Substanz gaben 0·211 cm³ N (16°, 748 mm).

o-C₆H₄(NH₂)₂·C₆H₄(NO₂)COOH (1, 3). Ber.: N 15·27%.

Gef.: N 15·74%.

2. Mit *m*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·2 g *m*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 1·5 g *m*-Nitrobenzoesäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt

und mit Petroläther gefällt: gelbe, kristallinische Fällung, die mit Petroläther gewaschen wurde.

Löslich in Wasser und Äther.

Trotz wiederholter Versuche war der Körper nicht analysenrein zu erhalten.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0.6 g *m*-Nitrobenzoesäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt, nach einigem Schütteln: weiße Kristalle, die mit absolutem Äther gewaschen wurden. Beim Stehen an der Luft grünliche Verfärbung.

Löslich in Wasser.

0.0379 g Substanz gaben 5 cm³ N (16°, 739 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COOH}$ (1, 3). Ber.: N 15.27%.

Gef.: N 15.15%.

XII. Oxanilsäure.

Darstellung nach O. ASCHAN⁴ aus Anilin und entwässerter Oxalsäure.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.1 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurde mit 0.5 g Oxanilsäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt: weißer, gallertartiger Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde.

Löslich in Wasser.

0 1168 g Substanz gaben 12.7 cm³ N (14°, 746 mm).

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCOOH})_2$. Ber.: N 12.79%.

Gef.: N 12.69%.

2. Versuche, aus $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ und Oxanilsäure einen Körper darzustellen, wurden nicht unternommen.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0.03 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0.2 g Oxanilsäure, gelöst in absolutem Äther, vereinigt: weißer Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde.

Löslich in Wasser.

0.0689 g Substanz gaben 7.9 cm³ N (14°, 746 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCOOH}$. Ber.: N 12.79%.

Gef.: N 13.4%.

⁴ Ber. D. ch. G. 23, 1890, S. 1820.

Zweibasische Säuren.**XIII. Dibrombernsteinsäure.**

Darstellung nach J. VOLHARD⁵ aus trockener Bernsteinsäure und trockenem Brom mittels roten Phosphors.

1. Mit $(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2$.

0·2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 1·0 g Dibrombernsteinsäure, gelöst in absolutem Äther, vereinigt: weiße Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

4·564 mg Substanz gaben 0·470 cm³ N (22°, 748 mm).

$(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2\cdot\text{HOOC}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$. Ber.: N 11·39%.
Gef.: N 11·73%.

2. Mit $(m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2$.

0·1 g *m*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurde mit 1·0 g Dibrombernsteinsäure, gelöst in absolutem Äther, vereinigt: weißer Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde.

0·1370 g Substanz gaben 13·6 cm³ N (14°, 753 mm).

$(m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2\cdot\text{HOOC}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$. Ber.: N 11·39%.
Gef.: N 11·70%.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·1 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurde mit 1 g Dibrombernsteinsäure, gelöst in absolutem Äther, vereinigt: weißer, voluminöser Niederschlag, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde.

0·1265 g Substanz gaben 8·2 cm³ (14°, 748 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HOOC}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$. Ber.: N 7·29%.
Gef.: N 7·58%.

XIV. Benzalmalonsäure.

Darstellung nach L. CLAISEN und L. CRISMER⁶ durch Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäure mittels Eisessigs.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·7 g Benzalmalonsäure, gelöst in absolutem Äther, vereinigt:

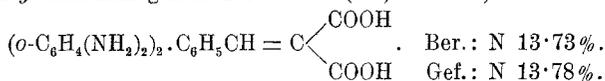
⁵ Ann. 242, 1887, S. 145.

⁶ Ann. 218, 1883, S. 135.

weißer, amorpher Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde.

Unlöslich in Wasser.

0·0401 *g* Substanz gaben 4·8 *cm*³ N (18°, 746 *mm*).



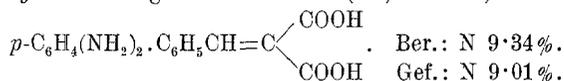
2. Mit Phenylendiamin wurde ein weißer, voluminöser Niederschlag erhalten, der aber nicht analysenrein gewonnen werden konnte, da er beim Absaugen ölig wurde.

Löslich in Wasser.

3. Mit *p*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·2 *g* *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·7 *g* Benzalmalonsäure, gelöst in absolutem Äther, vereinigt: weißer, amorpher Körper, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde. Der Körper färbt sich beim Stehen orange.

0·1285 *g* Substanz gaben 9·8 *cm*³ N (12°, 750 *mm*).



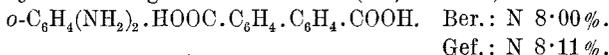
XV. Diphensäure.

Darstellung nach C. GRAEBE und Ch. AUBIN⁷ aus Phenanthrenchinon mit K₂Cr₂O₇ und konzentrierter H₂SO₄.

1. Mit *o*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·2 *g* *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 0·8 *g* Diphensäure, gelöst in absolutem Äther, vereinigt: beim Kratzen feine, weiße Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

0·2263 *g* Substanz gaben 15·7 *cm*³ N (14°, 747 *mm*).



2. Versuche, aus *m*-Phenylendiamin und Diphensäure einen Körper herzustellen, wurden nicht unternommen.

3. Mit *p*-C₆H₄(NH₂)₂.

0·2 *g* *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurden mit 1·0 *g* Diphensäure (gelöst in absolutem Äther) vereinigt:

⁷ Ann. 247, 1888, S. 257.

weißer, amorpher Niederschlag, der mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurde. Beim Trocknen wird der Körper gelblich.

0·1151 g Substanz gaben 8 cm³ N (13°, 748 mm).

$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Ber.: N 7·97%.

Gef.: N 8·16%.

XVI. P h t h a l s ä u r e.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·08 g *o*-Phenylendiamin, in absolutem Äther gelöst, wurden mit 0·1 g Phthalsäure (gelöst in ca. 400 cm³ Äther) vereinigt: weiße Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

0·0619 g Substanz gaben 8 cm³ N (14°, 749 mm).

$(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH})_2$. Ber.: N 14·66%.

Gef.: N 15·15%.

2. Mit $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·05 g *m*-Phenylendiamin, in absolutem Äther gelöst, wurden mit 0·1 g Phthalsäure (in ca. 400 cm³ absolutem Äther gelöst) vereinigt: perlmutterglänzende Blättchen, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden.

0·0362 g Substanz gaben 4·5 cm³ N (12°, 748 mm).

$(m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH})_2$. Ber.: N 14·66%.

Gef.: N 14·65%.

3. Mit $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·1 g *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Äther, wurde mit 0·3 g Phthalsäure (gelöst in ca. 400 cm³ absolutem Äther) vereinigt: weiße Kristalle, die mit kaltem, absolutem Äther gewaschen wurden. Beim Trocknen bekommt der Körper einen rosa Stich.

0·0471 g Substanz gaben 4·3 cm³ N (15°, 737 mm).

$(p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2))_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Ber.: N 10·22%.

Gef.: N 10·49%.

XVII. O x a l s ä u r e.

1. Mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Alkohol, wurden mit 0·4 g Oxalsäure (gelöst in absolutem Alkohol) vereinigt: weiße Kristalle, die mit absolutem Alkohol gewaschen wurden.

Löslich in Wasser.

0·960 *g* Substanz gaben 12·3 *cm*³ N (13°, 740 *mm*).
 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HOOC}\cdot\text{COOH}$. Ber.: N 14·14%.
 Gef.: N 14·89%.

In einem neu dargestellten Produkt wurde die Oxalsäure folgendermaßen bestimmt: das Salz wurde in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit CaCl_2 gefällt. Der gut gewaschene Kalziumoxalatniederschlag wurde in H_2SO_4 gelöst und mit KMnO_4 die Oxalsäure titriert.

0·272 *g* Substanz verbrauchten 27·35 *cm*³ KMnO_4 (1 *cm*³ entspricht 0·03403 *g* KMnO_4).
 Gef.: 0·1325 *g* Oxalsäure = 48·73% Oxalsäure.

Da lediglich zwischen 1 Phenylendiamin : 1 Oxalsäure = 45·44% Oxalsäure oder 2 Phenylendiamin : 1 Oxalsäure = 29·40% Oxalsäure zu entscheiden war, so folgt, daß die 1 : 1-Verbindung vorliegt.

2. Versuche, aus *m*-Phenylendiamin und Oxalsäure einen Körper herzustellen, wurden nicht unternommen.

3. Mit *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

0·2 *g* *p*-Phenylendiamin, gelöst in absolutem Alkohol, wurden mit 0·4 *g* Oxalsäure, gelöst in absolutem Alkohol, vereinigt: weißer, amorpher Körper, der mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen wurde. Beim Trocknen bekommt der Körper einen rosa Stich.

0·0410 *g* Substanz gaben 3·5 *cm*³ N (13°, 755 *mm*).
 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HOOC}\cdot\text{COOH}$. Ber.: N 14·14%.
 Gef.: N 15·91%.

In einem neu dargestellten Produkt wurde die Oxalsäure wie unter XXVII, 1. als $\text{Ca}(\text{COO})_2$ gefällt. Der gut gewaschene Kalziumoxalatniederschlag wurde in H_2SO_4 gelöst und mit KMnO_4 die Oxalsäure titriert.

0·209 *g* Substanz verbrauchten 19·0 *cm*³ KMnO_4 (1 *cm*³ = 0·03403 *g* KMnO_4).
 Gef.: 0·0921 *g* Oxalsäure = 44·05% Oxalsäure.

Da lediglich zwischen 1 Phenylendiamin : 1 Oxalsäure = 45·44% Oxalsäure oder 2 Phenylendiamin : 1 Oxalsäure = 29·40% zu entscheiden war, so folgt aus den Analysenwerten, daß die 1 : 1-Verbindung vorliegt.