Ueber einige Diphenylbildungen innerhalb des Moleculs ;

von C. Graebe.

(Eingelaufen den 7. August 1874.)

Unter obigem Titel stelle ich die Resultate von Versuchen zusammen, welche in der Absicht unternommen wurden, die Reaction, die zur Synthese des Carbazols und Phenanthrens geführt hatte, zu verallgemeinern.

Das Studium der Phenanthrensynthese *) hatte ergeben, dafs dieselbe schon bei einer erheblich niedrigeren Temperatur eintritt, als zur pyrogenen Bildung von Diphenyl aus Benzol oder von Ditolyl, Anthracen und Phenanthren aus Toluol erforderlich ist. Als charakteristischer Unterschied war ferner die Beobachtung anzuführen, dafs nur verhältnismäfsig wenig freier Wasserstoff auftritt, dagegen eine entsprechende Menge Stilben durch Aufnahme von Wasserstoff in Toluol zerfällt. Es liefs sich deshalb folgende Gleichung für das Verhalten des Stilbens beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre aufstellen :

Die Carbazolsynthese aus Diphenylamin hatte ich früher bei einer eben so hohen Temperatur ausgeführt als zur Darstellung des Diphenyls nothwendig ist. Ich habe sie deshalb nochmals wiederholt und wie unten angegeben gefunden, dafs dieselbe gleichfalls schon bei Rothglühhitze eintritt und dafs wenig freier Wasserstoff zu beobachten ist, dagegen ein Theil des Diphenylamins durch Aufnahme von Wasserstoff in Benzol,

*) Diese Annalen **167**, 156.

Anilin und Ammoniak zerlegt wird. Genau in analoger Weise verläuft die Reaction bei dem Schwefelphenyl und dem Diphenylmethan. Auch bei dem Phenyläther scheint sie eben so einzutreten, ich habe sie aber wegen Mangel an Material nicht zum Abschlufs bringen können.

Es verbinden sich demnach allgemein zwei Phenylgruppen, welche schon durch andere Elemente oder Atomgruppen in einem Molecül vereinigt sind, leichter unter Verlust von Wasserstoff mit einander, als es bei Verbindungen der Fall ist, welche nur einen Benzolkern enthalten. Vermuthlich wird dieß dadurch befördert, daß der freiwerdende Wasserstoff sofort entfernt wird, indem er die ursprüngliche Substanz zerlegt. Dieß Verhalten läßt sich daher in gewissem Grade den Dissociationserscheinungen an die Seite stellen.

Bei zwei anderen Verbindungen, welche ich mit in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, bei dem Methyl-diphenylamin und dem Diphenyldisulfid, tritt auch Diphenylbildung innerhalb des Moleculs ein. Gleichzeitig wird aber bei dem ersten die Methylgruppe eliminirt, so daß neben Spaltungsproducten Carbazol entsteht. Das Diphenyldisulfid liefert denselben Körper wie das Schwefelphenyl, indem es schon beim Erhitzen bis zum Siedepunkt nach und nach in dieses übergeht.

Verbindungen, welche aufser den Atomen oder Atomgruppen, mit denen die beiden Phenylgruppen verbunden sind, noch Methyl oder Aethyl enthalten, habe ich meiner ursprünglichen Absicht entgegen nicht mit in diese Untersuchung aufgenommen, da sich das Studium derselben in dieser Richtung mehr an die Synthese des Anthracens aus Benzyltoluol anreicht und van Dorp dasselbe sich vorbehalten hat.

Die folgenden Versuche sind alle mit Hülfe eines Verbrennungsofens mit Bunsen'schen Brennern und mit Benutzung eines nicht zu starken Gasdrucks ausgeführt. Doch

wurde die Temperatur etwas höher gewählt, als zu den organischen Elementaranalysen nöthig ist. Bei dieser Temperatur werden die als Spaltungsproducte auftretenden Körper, wie Benzol und Toluol, noch nicht verändert. Bei Anwendung geringer Mengen Substanz und besonders bei festen Körpern habe ich es zweckmäfsig gefunden, dieselbe in das eine zugeschmolzene Ende einer Verbrennungsröhre zu bringen, dann langsam vorzudestilliren, nachdem der übrige Theil der Röhre glüht. Bei gröfseren Mengen fester Körper habe ich dieselben aus einem Rundkölbchen destillirt, in welches mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korks das eine ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre hineinragt und welches gleichzeitig eine Sicherheitsröhre enthält. Letzteres ist besonders dann zweckmäfsig, wenn man die Verbrennungsröhre eng wählt und die entstehenden Verbindungen einen hohen Schmelzpunkt haben. Das andere Ende der Verbrennungsröhre habe ich direct in ein Fractionirkölbchen hineinragen lassen. Da nur wenig freier Wasserstoff auftritt, so genügt dasselbe bei langsamem Durchdestilliren, um die gebildeten Producte zurückzuhalten. Bei flüssigen oder leicht schmelzbaren Körpern ist es bequemer, dieselben mit Hülfe eines Tropftrichters in die Röhre hineintropfen zu lassen. Es läfst sich dies auch bei Anwendung einer Glasröhre ohne Gefahr des Zerspringens ausführen, wenn man die Substanz statt auf die Wandung der Röhre in ein Platinschiffchen, wie es zur Elementaranalyse dient, tropfen läfst, was mit Hülfe einer zweckmäfsig gebogenen, mit dem Tropftrichter verbundenen Röhre leicht zu erreichen ist.

Im Anschlufs an das Verhalten der erwähnten Körper habe ich noch eine neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds mit in dieser Abhandlung aufgeführt, da sie, obwohl unter anderen Bedingungen stattfindend, doch wohl ebenfalls auf einer Diphenylbildung innerhalb des Molecüls beruht.

Synthese des Carbazols aus Diphenylamin.

Als Ergänzung zu meiner früheren Mittheilung über die Synthese des Carbazols *) habe ich hier wesentlich hinzuzufügen, daß sie sich schon bei der Temperatur eines gewöhnlichen Verbrennungsofens ausführen läßt. Doch zeigt sich hierbei das Diphenylamin recht beständig. Ist der Gasdruck schwach, so wird nur verhältnißmäßig wenig verändert, es gelang aber selbst bei nicht starker Rothglühhitze die Gegenwart von Carbazol nachzuweisen. Freier Wasserstoff trat nur in sehr geringer Menge auf. Ammoniak entwickelte sich dagegen ziemlich viel. Blausäure, welche bei Anwendung eines stark erwärmten Holzkohlenofens reichlich nachzuweisen war, hatte sich nicht oder nur in geringer Menge gebildet. Kohle schied sich immer etwas in der Röhre aus, doch war die Menge bei mäßiger Temperatur nicht bedeutend. Beim Fractioniren des erhaltenen Products ging zuerst reichlich Benzol und eine geringere Menge Anilin über, dann kann immer viel unverändertes Diphenylamin, welches zuletzt mit dem gebildeten Carbazol vermengt war. Letzteres liefs sich in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht rein isoliren und an seinen charakteristischen Eigenschaften erkennen. Cyanphenyl, welches, wie unten angegeben, aus Methyldiphenylamin unter denselben Umständen entsteht, habe ich nicht nachweisen können.

Die Synthese des Carbazols aus Diphenylamin erstreckt sich bei Rothglühhitze demnach nur auf einen Theil des Diphenylamins, verläuft aber sonst glatt in der Art, daß für jedes gebildete Molecül Carbazol entweder ein Molecül Diphenylamin in Benzol und Anilin, oder für je zwei Carbazolmolecule ein Diphenylaminmolecül in Benzol und Ammoniak zerfällt, so

*) Diese Annalen **167**, 125.

dafs folgende drei Gleichungen den Vorgang beim Durchleiten des Diphenylamins durch eine rothglühende Röhre veranschaulichen :

Ueber das Verhalten des Methyl-diphenylamins gegen Hitze).*

Das Verhalten des Methyl-diphenylamins beim Durchleiten durch eine glühende Röhre habe ich in der Hoffnung untersucht, dafs sich aus demselben ein methylirtes Carbazol bilden würde. Im Vergleich zum Diphenylamin zeigt sich das Methyl-diphenylamin sehr viel weniger beständig. Bei Temperaturen, bei welchen das erstere zum gröfsten Theil unverändert bleibt, wird das letztere fast vollständig zersetzt. In der Röhre schied sich immer sehr viel Kohle aus und das übergegangene Product erstarrte zum Theil in der Vorlage, woran sofort zu erkennen war, dafs sich das flüssige Methyl-diphenylamin verändert hatte.

Die Gasentwicklung war gleichfalls eine verhältnifsmäfsig reichliche. Die Destillation der entstandenen Körper lieferte zuerst eine beträchtliche Menge Benzol, dann ein Product, welches sich durch Säuren in Anilin und Cyanphenyl trennen liefs und welche beide leicht vollkommen rein erhalten werden konnten. Aufser durch den Siedepunkt wurde das letztere noch durch Ueberführung in Benzoëssäure nachgewiesen, so dafs eine Analyse überflüssig erschien. Nach dem Anilin und Cyanphenyl destillirten bei 280 bis 350° krystallinisch

*) Kurze Mittheilung hierüber : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 49.

erstarrende Verbindungen, während eine schmierige Masse in der Retorte zurückblieb. Jener hochsiedende Antheil bestand, wie sich durch Krystallisationsversuche zeigte, aus einem hoch schmelzenden und einem niedrig schmelzenden Körper. Der erstere war in Alkohol schwer löslich und liefs sich leicht in reinem Zustand isoliren. Die Eigenschaften wie die Analyse bewiesen, dafs derselbe nicht Methylcarbazol, sondern Carbazol ist.

0,2380 Grm. lieferten 0,7540 CO_2 und 0,1238 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}$	Gefunden
C	86,23	86,40
H	5,39	5,78.

Der niedrig schmelzende Körper war durch Krystallisation aus Alkohol schwerer rein zu erhalten, besser gelang es, ihn von seinem Begleiter durch Ueberführen in das in stark salzsaurer Lösung beständige Salz zu trennen. Anfangs glaubte ich es mit dem gesuchten Methylcarbazol zu thun zu haben, da ich den Schmelzpunkt bei 53° fand. Die Analysen zeigten aber, dafs er aus reinem Diphenylamin besteht. Ich controlirte in Folge dessen den Schmelzpunkt von aus Anilin dargestelltem Diphenylamin und fand ihn ebenfalls bei 53 bis 54° , während er in der Literatur zu 45° angegeben ist. Nachdem ich obige Versuche abgeschlossen und die erste Notiz darüber an die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (7, 49) abgeschickt hatte, erschien eine Abhandlung von Merz und Weith*), in welcher der Schmelzpunkt des Diphenylamins gleichfalls bei 54° angegeben ist.

Folgende Analysen bestätigen die Identität des aus Methyl-diphenylamin erhaltenen Körpers mit Diphenylamin.

0,2173 Grm. gaben 0,6815 CO_2 und 0,1307 H_2O .

0,2144 Grm. gaben 0,6721 CO_2 und 0,1311 H_2O .

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 1511.

	Berechnet	Gefunden	
C	85,21	85,53	85,50
H	6,52	6,68	6,79.

Das salzsaure Salz entspricht der Formel $(C_6H_5)_2NH, HCl$.
0,4655 Grm. gaben 0,3217 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17,27	17,14.

Um über den Gang der Reaction vollkommen Aufschluss zu erhalten, habe ich noch die auftretenden Gase einer Analyse unterworfen. Ich gebe im Folgenden die beobachteten und die auf 0° und 1000 MM. Druck reducirten Gasvolumina.

	Vol.	Druck MM.	Temp.	Vol. bei 0° u. 1000 MM.
Absorptionsrohr	130,8	698,4	12°	87,52
Nach der Absorption durch KOH	127,7	713,8	11,3	87,54
Nach der Absorption durch Pyrogallussäure	123,8	719,7	9,7	86,04
Nach der Absorption durch SO ₂	116,8	719,2	8,8	81,30
Gemisch von H ₂ , CH ₄ und N im Eudiometer	170,5	236,3	6,0	39,41
+ O	265,1	328,8	6,1	85,01
Nach der Explosion	173,8	173,8	6,4	42,80
Nach der Absorption durch KOH	147,7	222,3	6,7	32,08.

Aus diesen Zahlen berechnet sich :

Sauerstoff	1,69
Aethylen u. s. w.	5,35
Grubengas	24,36
Wasserstoff	34,55
Stickstoff	34,05
	<hr/> 100,00.

Nach Abzug des dem Sauerstoffgehalt entsprechenden Luftquantums und der durch SO₂ absorbirbaren Gase, unter denen sich jedenfalls auch Benzoldampf befand, ergibt sich :

Grubengas	32,0
Wasserstoff	39,9
Stickstoff	28,1
	<hr/> 100,0.

Die hauptsächlichsten Producte beim Durchleiten von Methyl-diphenylamin durch eine glühende Röhre sind demnach

Benzol,
Anilin,
Cyanphenyl,
Diphenylamin,
Carbazol,
Wasserstoff,
Grubengas,
Stickstoff.

Es erleidet also das Methyl-diphenylamin eine Zersetzung, durch welche in erster Linie eine Elimination der Methylgruppe bewirkt wird. Aus einem Theil entsteht dadurch Diphenylamin und bei gleichzeitiger Diphenylbildung im Molecul Carbazol, was wieder die Bildung von Benzol und Anilin zur Folge hat. Der Kohlenstoff der Methylgruppe entweicht zum Theil als Grubengas und Aethylen und trägt wohl wesentlich zu der Ausscheidung von Kohle mit bei. Vermuthlich tritt er auch in der Cyangruppe des Benzonitrils auf, da dasselbe bei dem Methyl-diphenylamin so reichlich sich bildet, während dasselbe bei dem Diphenylamin unter denselben Bedingungen nicht zu beobachten war. Die Bildung läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

Methylcarbazol, welches ich inzwischen durch Einwirkung von Jodmethyl auf Carbazol in einer zugeschmolzenen Röhre erhalten habe, konnte ich nicht auffinden. Dagegen zeigte sich noch in geringerer Menge eine hochsiedende krystallisirende Base, welche, wie es scheint, mit jener identisch ist, die auch beim Durchleiten von Anilin durch eine glühende Röhre in geringer Menge entsteht.

Stenhouse *) hat vor einigen Jahren beobachtet, daß das Schwefelphenyl beim Durchleiten durch eine glühende Röhre eine neue Verbindung liefert, für welche er zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ gelangte, so daß unter dem Einfluß der Hitze das Phenylsulfid sich in eine isomere Verbindung verwandele. Stenhouse hat dieselbe daher auch als Paraphenylsulfid bezeichnet. Die Existenz eines zweiten Phenylsulfids steht aber mit der Kekulé'schen Theorie der Benzolderivate, welche allen bisher sicher constatirten Thatsachen in befriedigender Weise entspricht, im Widerspruch; sie konnte daher von vorn herein als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden. Es läßt sich eine Verbindung von obiger Formel freilich noch in anderer Weise auffassen, man konnte sie als ein Sulphydrat des Diphenyls, $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{SH}$, betrachten. Doch entspricht diese Annahme nicht dem Verhalten der Substanz. Aus diesem Grunde, wie in Folge der Erfahrungen bei der Synthese von Carbazol und Phenanthren, schien es mir wahrscheinlicher, daß die von Stenhouse erhaltene Verbindung nicht der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ entsprechend zusammengesetzt sei, sondern zwei Atome Wasserstoff weniger enthalte und die Constitution eines

Stenhouse hat auch bei seinen Analysen, obwohl sie am Besten der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ entsprechen, etwas wenig Wasserstoff gefunden. Meine Versuche**) beweisen nun zweifellos, daß dem Paraphenylsulfid von Stenhouse die wasser-

*) Diese Annalen **156**, 332.

) Vorläufige Mittheilung über dieselben Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7, 50.

stoffärmere Formel zukommt. Ich habe den Versuch von Stenhouse mit der Abweichung wiederholt, daß ich an Stelle der mit Nägeln gefüllten eisernen Röhre eine Verbrennungsröhre benutzte. Bei einmaliger Destillation war noch viel Schwefelphenyl unverändert geblieben. Ich verfuhr deshalb in der Art, daß ich das Product fractionirte; zuerst ging Benzol über, dann von 280 bis 295° wesentlich unverändertes Schwefelphenyl und von 295 bis 330° ein Gemenge von diesem und von Diphenylensulfid, welches beim Erkalten sich zum Theil fest ausschied. Das Flüssige wurde abgesaugt und mit der vorhergehenden Portion vereinigt und nochmals durchgeleitet. In derselben Weise wurde ein drittes und viertes Mal verfahren und so ein Product erhalten, welches beim Fractioniren bei 300 bis 330° (Thermometer zum Theil im Dampf) einen Antheil lieferte, der fast ganz erstarrte und aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol sich das Diphenylensulfid leicht in Form schöner langer Nadeln isoliren liefs. In dem höher wie 330° siedenden Theil ist auch noch von derselben Verbindung enthalten, sie ist aber schwieriger daraus rein zu gewinnen.

Bei dem Durchleiten des Schwefelphenyls bildete sich neben freiem Wasserstoff in großer Menge auch Schwefelwasserstoff.

In Betreff der Eigenschaften habe ich einige unbedeutende Abweichungen von den Angaben von Stenhouse gefunden, welche wohl daher rühren, daß ich die höher siedenden Theile vorher durch Fractioniren entfernt hatte. Den Schmelzpunkt fand ich bei 97°, während Stenhouse 94° angiebt. Den Siedepunkt hat derselbe nicht bestimmt; derselbe liegt bei 332 bis 333° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Aus Alkohol erhielt ich das Diphenylensulfid in langen seidenglänzenden Nadeln, aus verdünntem Alkohol zuweilen auch in Blättchen. In heißem Alkohol ist es sehr leicht löslich, ziemlich leicht

in kaltem und sehr reichlich in Aether und Benzol. Bei der Oxydation habe ich denselben Körper wie Stenhouse erhalten, der unten näher besprochen ist.

Gegen Reductionsmittel ist dasselbe sehr beständig, mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und Phosphor bis auf 250 bis 280° erhitzt wurde es nicht verändert.

Die Analysen führen zur Formel $C_{12}H_8S$.

0,2195 Grm. gaben 0,6273 CO_2 und 0,0878 H_2O .

0,2379 Grm. gaben 0,6779 CO_2 und 0,0975 H_2O .

0,2103 Grm. gaben 0,5983 CO_2 und 0,0833 H_2O .

Berechnet für		I.	II.	III.	Stenhouse	
$C_{12}H_{10}S$	$C_{12}H_8S$					
77,41	78,26	77,95	77,76	77,63	77,13	77,73
5,38	4,35	4,50	4,45	4,40	5,19	5,15
17,21	17,49	—	—	—	17,43	17,37
100,00	100,00.					

Es geht also auch das Schwefelphenyl bei Einwirkung der Hitze in ein Diphenylderivat über. Der freiwerdende Wasserstoff verwandelt einen anderen Theil des Schwefelphenyls in Schwefelwasserstoff und Benzol. Zum Theil scheint auch freier Schwefel aufzutreten, der die Bildung höher siedender Producte bewirkt.

Die Hauptreactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken :

Aus den höher siedenden Theilen wurde eine geringe Menge eines gut krystallisirenden Körpers isolirt. der aus Eisessig in Nadeln erhalten wurde und bei 97° schmolz.

0,1628 Grm. gaben 0,4994 CO_2 und 0,0707 H_2O .

	Berechnet
C	83,63
H	4,82.

Er enthält also weniger Schwefel und ist vielleicht ein Gemenge, welches als Hauptproduct aus einem phenylirten Diphenylensulfid besteht und von einer noch kohlenstoffreicheren Verbindung begleitet ist.

Die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rangle \text{S}$ verlangt etwas weniger Koh-

lenstoff (C 82,06 und H 4,28), nähert sich aber obigen Zahlen besser wie irgend eine andere, die hier in Betracht kommen könnte. Auch ist die Entstehung einer derartigen Verbindung aus Benzol und Diphenylensulfid nicht unwahrscheinlich.

Das Diphenylensulfid verhält sich, wie Stenhouse fand, bei der Oxydation genau wie das Schwefelphenyl, es nimmt zwei Atome Sauerstoff auf und liefert eine Verbindung, die zu der Reihe des Sulfobenziäds gehört. Stenhouse hatte für dieselbe die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}_2$ aufgestellt und sie Parasulfobenzin bezeichnet. Auch für diese Verbindung führen die Analysen zu der um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Formel. Sie ist demnach gleichfalls ein Derivat des Diphenyls $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rangle \text{SO}_2$ und man kann sie als Diphenylensulfon oder Diphenylsulfoxyd bezeichnen.

In Betreff der Bildung und der Eigenschaften kann ich genau die Angaben von Stenhouse bestätigen. Beim Erwärmen des Diphenylensulfids mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat verwandelt sich die Anfangs geschmolzene Masse nach und nach in eine feste Substanz. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte dieselbe den von Stenhouse angegebenen Schmelzpunkt 230°.

I. 0,2042 Grm. gaben 0,5011 CO₂ und 0,0685 H₂O.

II. 0,2068 Grm. gaben 0,5074 CO₂ und 0,0732 H₂O.

Berechnet für		I.	II.	Stenhouse	
C ₁₁ H ₁₀ SO ₂	C ₁₂ H ₈ SO ₂				
C 66,06	66,66	66,92	66,38	66,09	66,27
H 4,58	3,70	3,73	3,93	4,30	4,42.

Auch bei dieser Verbindung hat ebenfalls schon Stenhouse etwas zu wenig Wasserstoff für die von ihm aufgestellte Formel gefunden, so daß die wasserstoffärmere zweifellos richtig ist.

Ueber das Verhalten des Diphenyldisulfids gegen Hitze.

Um zu dem Diphenylendisulfid zu gelangen, beabsichtigte ich das Diphenyldisulfid derselben Reaction zu unterwerfen, wie die obigen Verbindungen. Bei einem Versuch, vorher den Siedepunkt in einem Fractionirkölbchen zu bestimmen, bei welchem der Dampf ziemlich hoch in die Höhe zu steigen hatte, zeigte es sich, daß das Diphenyldisulfid nicht unzersetzt destillirt. Die Angabe in den Lehrbüchern, daß sich diese Verbindung unverändert überdestilliren läßt, ist nicht richtig. Nur wenn man eine Retorte wählt, in der der Dampf nicht hoch zu steigen hat, gelingt es, das Diphenyldisulfid zum größten Theil unverändert überzutreiben; ein Thermometer, bei dem nur die Kugel vom Dampf umspült war, zeigte hierbei 310°.

Diphenyldisulfid, welches nicht ganz eine Stunde im Kochen gehalten und dann überdestillirt wurde, lieferte fast reines Diphenylsulfid, während eine schmierige Masse in dem Siedekölbchen zurückblieb.

0,3908 Grm. des Destillats gaben 1,0908 CO₂ und 0,1887 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
(C ₆ H ₅) ₂ S ₂	(C ₆ H ₅) ₂ S	
C 66,05	77,42	76,13
H 4,59	5,38	5,36.

Es zerfällt demnach das Diphenyldisulfid schon bei unge-

fähr 300° in Schwefelphenyl und Schwefel, welcher einen Theil der Substanz in schmierige Producte verwandelt.

In Uebereinstimmung hiermit wurde auch bei Einwirkung der Rothglühhitze auf Diphenyldisulfid als Hauptproduct das oben erwähnte Diphenylensulfid erhalten, welches an seinen charakteristischen Eigenschaften, besonders an der Umwandlung in Diphenylensulfon, leicht zu erkennen ist.

Eine Verbindung von den Eigenschaften des Diphenylen-disulfids*), $C_{12}H_8S_2$, welches bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol oder beim Erhitzen von benzolsulfosaurem Natron als Nebenproduct auftritt, habe ich nicht nachweisen können.

Es hat sich daher mit Hülfe der Diphenylbildung innerhalb des Moleculs bisher keine Thatsache zur Entscheidung der Frage auffinden lassen, ob dem erwähnten Diphenylen-disulfid die Constitution eines Diphenylderivats, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle S_2$ oder die Formel $S \begin{array}{c} \text{---} C_6H_4 \text{---} \\ \text{---} C_6H_4 \text{---} \end{array} S$ zukommt.

Ich führe deshalb auch an dieser Stelle die Resultate in Betreff dieser Verbindung noch nicht an, da ich erst die angefangenen Versuche über das aus demselben entstehende Oxydationsproduct, welches vielleicht die Constitution aufklärt, abschließen will.

Versuche, eine neue und bessere Darstellung des Phenyläthers aufzufinden, haben mich unter Anderem veranlaßt, zu

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7**, 50.

) Vorläufige Mittheilung Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7, 396.

versuchen, ob sich das von Kekulé und Szuch beobachtete Verhalten der Bleiverbindung des Phenylsulfhydrats auf das Phenol übertragen lasse.

Jene Bleiverbindung zerfällt nach den Angaben der genannten Chemiker beim Erhitzen in Schwefelphenyl und Bleisulfid :

Beim Phenol war es möglich, daß sie entweder in derselben Weise verlaufe,

und Phenyläther liefere, oder daß das Bleioxyd gleichzeitig entsprechend den Reactionen, welche Behr und van Dorp aufgefunden haben, oxydirend wirke und sich Diphenylenoxyd bilde.

Es hat sich nun gezeigt, daß die letztere Reaction eintritt und man neben viel unverändertem Phenol Diphenylenoxyd erhält. Ich habe bei meinen bisherigen Versuchen von letzterem nie mehr wie im Maximum 3 bis 4 pC. des angewandten Phenols erhalten, während die Menge des regenerirten Phenols eine sehr bedeutende ist. Es rührt dies wahrscheinlich daher, daß sich aus Phenol und Bleioxyd hauptsächlich eine basische Verbindung bildet, welche dann beim Erhitzen vielleicht nach folgender Gleichung zerfällt :

Es würde sich nach dieser Anschauung nur dann Diphenylenoxyd bilden, wenn ein Atom Blei in zwei Phenolmolecule eingetreten ist und es ließe sich dann obige Bildung desselben als eine durch die Gegenwart des Bleis vermittelte Diphenylbildung innerhalb eines Moleculs auffassen.

Ich habe, um die zur Bildung des Diphenylenoxyds günstigsten Bedingungen aufzufinden, Phenol mit wechselnden

Mengen Bleioxyd gemengt und dann der Destillation unterworfen, ohne einen wesentlichen Unterschied in Betreff der Ausbeute zu finden. Es scheint mir nach denselben am Besten zu sein, zur Darstellung des Diphenylenoxyds so zu verfahren, daß man Phenol mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Theilen Bleioxyd direct in einer Retorte zusammenbringt und dann vorsichtig erwärmt. Dieselbe darf höchstens bis zur Hälfte gefüllt sein, da der Inhalt sonst leicht beim Erwärmen übersteigt. Beim Erhitzen destillirt Anfangs Phenol, während gleichzeitig Phenolblei entsteht, was an der Farbenänderung des Bleioxyds, welches hellgrau wird, zu beobachten ist. Bei stärkerem Erwärmen tritt Spaltung ein, der Retorteninhalt schäumt auf, färbt sich erst grau, dann dunkelviolet und schliesslich schwarz. Hierbei destillirt ein Gemenge von Phenol und Diphenylenoxyd, welches beim Erstarren eine gelbröthlich gefärbte Krystallmasse bildet. So lange sich diese Färbung nicht zeigt, ist dem Phenol noch kein Diphenylenoxyd beigemengt. Durch Natronlauge läßt sich das Destillat in einen in derselben unlöslichen, festen, mehr oder minder röthlich gefärbten Körper und in Phenol trennen. Aus dem ersteren kann man direct durch Krystallisation aus Alkohol reines Diphenylenoxyd erhalten. Besser ist es, ihn erst der Destillation zu unterwerfen und das bis 300° Uebergehende für sich aufzufangen. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt dann, um ihn sofort rein zu erhalten. Er stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem von Lesimple entdeckten und von Hoffmeister*) in meinem Laboratorium als Diphenylenoxyd erkannten Körper überein, welcher beim Erhitzen von Phosphorsäurephenyläther mit Kalk entsteht. Der Schmelzpunkt lag bei 80 bis 81° , den Siedepunkt fand ich bei 287 bis 288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), während ihn Hoffmeister

*) Diese Annalen **159**, 191.

bei 275° (uncorrigirt) beobachtet hatte. Ausser der Analyse habe ich noch eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf ausgeführt, um die Moleculargröße sicher festzustellen.

0,2147 Grm. gaben 0,6775 CO₂ und 0,0961 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	85,71	85,46
H	4,76	4,98

Dampfdichtebestimmung :

Gefäß + Luft	= 24,5062 Grm.
Gefäß + Dampf	= 24,8135 Grm.
Volum	= 176 CC.
Luftblase	= 0,7 CC.
Temperatur beim Wägen	= 13,8°
Barometerstand	= 759,7 MM.

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	5,97	5,82.

Als Nebenproduct tritt bei obiger Reaction noch ein in Nadeln krystallisirender Körper auf, der höher als das Diphenylenoxyd siedet und etwa bei 170° schmilzt. Er ist in Alkohol leicht löslich. Ich habe denselben nicht weiter verfolgt, da Behr und van Dorp *), welche obige Reaction gleichzeitig mit mir auffanden, die Untersuchung desselben schon begonnen hatten.

So gering auch verhältnißmäfsig die Ausbeute an Diphenylenoxyd ist, so ist doch als Darstellungsmethode das Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd der Gewinnung nach Lesimple vorzuziehen, da man die Darstellung des Phosphorsäurephenyläthers umgeht und auch aus diesem die Ausbeute keine reichliche ist.

In der Retorte bleibt bei dem beschriebenen Erhitzen eine graue harte Masse zurück, in der zum Theil Bleikörner zu erkennen sind.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 398.

Vermuthlich entsteht dasselbe Diphenylenoxyd auch durch Einwirkung der Hitze aus Phenyläther. Beim Durchleiten des letzteren unter den oben beschriebenen Bedingungen habe ich auch ein Zerfallen beobachtet, es trat Benzol und Phenol auf, dann folgten bei 270 bis 300° siedende Körper, welche viel unveränderten Phenyläther enthielten, dem vermuthlich Diphenylenoxyd beigemischt war, welches sich aber nur sehr schwer und nur bei grossen Mengen von ersterem wird trennen lassen. Ich habe den Versuch nicht wiederholt, da die Darstellung grösserer Mengen von Phenyläther sehr zeitraubend ist. Hoffmeister hatte früher angegeben, der Phenyläther lasse sich unzersetzt durch eine glühende Röhre destilliren. Vermuthlich hat er bei einer niedrigeren Temperatur den Versuch ausgeführt.

Gelegentlich der Synthese des Phenanthrens hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Diphenylmethan durch den Einfluss der Hitze in einen Kohlenwasserstoff $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH}_2$ über-

gehen würde. Die Ausführung dieser Reaction hat inzwischen an Interesse gewonnen, weil es Fittig*) gelungen, ist von dem Phenanthren ausgehend zu einem Kohlenwasserstoff von derselben Constitution zu gelangen und ferner Barbier**) gezeigt hat, dafs dem Fluoren von Berthelot ebenfalls die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{10}$ zukommt. Wie zu erwarten war, bildet sich auch aus dem Diphenylmethan unter dem Einfluss der Hitze ein Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}$, welcher als ein Diphenylderivat zu betrachten ist und den man als Diphenylen-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 187.

) Bulletin de la société chim. **20, 497

methan oder Methylendiphenyl bezeichnen kann. Die Isolirung und Reindarstellung bot der geringen Ausbeute wegen erhebliche Schwierigkeiten. Vor Allem ist es nothwendig, das Diphenylmethan so rein wie möglich anzuwenden, da sich sonst höher schmelzende Begleiter bilden, von denen der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ schwer zu trennen ist. Ich erhielt wiederholt relativ viel Anthracen beigemengt, welches seine Entstehung wohl entsprechend der van Dorp'schen Synthese einer Verunreinigung des Diphenylmethans durch Benzyltoluol verdankt. Beim Durchleiten des Diphenylmethans trat eine mäßige Ausscheidung an Kohle auf; freier Wasserstoff bildete sich nicht in erheblicher Menge. Beim Fractioniren wurde zuerst ein Gemenge von Benzol und Toluol erhalten, dann kam unverändertes Diphenylmethan und bei 295 bis 310° leichter fest werdende Körper, welche aus Diphenylmethan, Diphenylenmethan und höher schmelzenden Producten bestanden. In dem Siedegefäß blieben verhältnißmäßig viel hochsiedende Körper zurück. Nach wiederholten Krystallisationen liefs sich ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 113 bis 114° isoliren. Fittig hat bei dem von ihm aus dem Phenanthren erhaltenen Kohlenwasserstoff denselben Schmelzpunkt beobachtet und ebenso giebt ihn Barbier von seinem Fluoren zu 113° an. Da über diese beiden Verbindungen nur vorläufige und kurze Mittheilungen erschienen sind, so habe ich zum Vergleich dieselben nach den Angaben der genannten Chemiker dargestellt. Ich bin hierbei zu dem Resultat gelangt, dafs der von Fittig und von mir erhaltene identisch sind. In Bezug auf das Fluoren zeigt sich aber in Betreff der von Barbier beschriebenen Bromverbindung eine ziemlich erhebliche Verschiedenheit. Doch ist es immerhin nicht unmöglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dafs dieselbe daher rührt, dafs nach meiner Methode der Kohlenwasserstoff sehr schwer zu reinigen ist. Aus Fittig's Kohlenwasserstoff habe ich jedoch dasselbe

Bromderivat wie aus dem meinigen erhalten. Um aber den Untersuchungen Fittig's nicht vorzugreifen, habe ich nur die Identität mit der von mir dargestellten Verbindung constatirt. Da das Diphenylmethan aus Phenanthren sehr viel leichter zu erhalten ist, wie aus Diphenylmethan und die Untersuchung des nach erster Methode erhaltenen von Fittig in Aussicht gestellt ist, so wird sich aus dieser mit gröfserer Bestimmtheit ergeben, ob es mit dem Fluoren nur isomer und nur sehr ähnlich, oder doch vielleicht identisch ist.

Ich beschränke mich daher hier darauf, zu constatiren, dafs unter dem Einfluss der Hitze aus Diphenylmethan ein Diphenylenmethan entsteht, welches mit dem nach Fittig aus Phenanthren erhaltenen identisch ist und sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Fluoren von Barbier hat. Den Siedepunkt des Diphenylenmethans fand ich bei 300 bis 305° (Barbier giebt 305° für Fluoren an). Dasselbe löst sich recht leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol und sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, welche häufig eine schön blaue Fluorescenz zeigen, besonders stark trat dieselbe bei der Destillation auf, wenn es in ganz dünnen Schichten an den Glaswänden erstarrte. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich der Kohlenwasserstoff sehr leicht. Mit Pikrinsäure entsteht eine gelbrothe bis rothe, in Nadeln krystallisirende Verbindung. Ich konnte sie nur aus Benzol und nicht aus Alkohol erhalten und, da sie in diesem Lösungsmittel sich sehr reichlich löst, bei der geringen Menge Material nicht ganz rein gewinnen. Den Schmelzpunkt konnte ich deshalb nur annähernd beobachten, er liegt ungefähr bei derselben Temperatur, wie der der Fluorenpikrinsäure (nach Barbier 80 bis 82°). Obige Pikrinsäureverbindung gehört zu den wenig beständigen; sie wird durch Alkohol leicht zerlegt.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffs gab Zahlen, welche der Formel $C_{13}H_{10}$ genau entsprechen.

0,2463 Grm. gaben 0,8486 CO_2 und 0,1874 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	93,97	94,00
H	6,03	6,19.

Mit Brom unter Wasser zusammengerieben erhielt ich aus dem Diphenylenmethan eine in Alkohol schwer, reichlich in Benzol und Aether und sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösliche Verbindung. Dieselbe krystallisirte in Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 153 bis 154° und wurde bei verschiedenen Darstellungen und wiederholten Krystallisationen nie höher gefunden. Genau von denselben Eigenschaften erhielt ich die Verbindung aus Diphenylenmethan aus Phenanthren. Das Fluoren aber bildet nach Barbier ein Dibromfluoren, welches in grossen Tafeln krystallisirt und bei 166 bis 167° schmilzt. Bei Fluoren, welches ich nach Barbier's Angaben aus Rohanthracen isolirt hatte, erhielt ich die Verbindung ebenfalls in Tafeln und vom Schmelzpunkt 165 bis 166°.

Die aus dem Diphenylenmethan (aus Diphenylmethan) erhaltene Bromverbindung gab Zahlen, die zu der Zusammensetzung einer Dibromverbindung führen.

0,0940 Grm. gaben 0,1102 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9Br_2$	
	49,38	49,98.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Diphenylenmethan sehr beständig und wird nur schwierig in eine in gelben Blättchen krystallisirende, in Alkohol sehr leicht lösliche und bei ungefähr 80° schmelzende Verbindung verwandelt, welche also in Betreff der Eigenschaften mit dem Diphenylen-

keton $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$ übereinstimmt, aus dem Fittig durch Be-

handeln mit Zinkstaub seinen Kohlenwasserstoff erhielt. Barbier hat unter denselben Bedingungen ebenfalls ein Oxydationsproduct aus Fluoren erhalten, aber noch nicht beschrieben. Mir scheint es mit dem obigen nicht identisch zu sein. Da sich Barbier die Untersuchung desselben, welche für die Entscheidung der Frage, ob das Diphenylenmethan mit dem Fluoren identisch ist, wichtig sein wird, vorbehalten hat, bin ich auf dasselbe nicht näher eingegangen.

Aus dem Diphenylmethan entsteht das Diphenylenmethan, da wenig freier Wasserstoff, dagegen Benzol und Toluol als Nebenproducte auftreten, nach folgender Gleichung :

Für das Fluoren hat Barbier die Formel $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ vorgeschlagen. Aber wenn auch die ferneren Untersuchungen obige Beobachtungen, nach denen das Diphenylenmethan nach Fittig's und nach meiner Methode nur isomer mit Fluoren ist, bestätigen sollten, so scheint es mir doch wahrscheinlicher, daß das Fluoren ein isomeres Diphenylenmethan ist, von dem ja sechs verschiedene denkbar sind, als daß es die Constitution habe, die Barbier annimmt. Brom würde sich sonst wohl leicht hinzuaddiren und nicht substituierend wirken und durch Oxydation würde vermuthlich leicht Benzophenon entstehen.

Erwähnen will ich noch zum Schlufs, daß ich auch *Tolan* durch eine glühende Röhre geleitet habe, um zu prüfen, ob Phenanthren entstehe, da sich bei diesem Kohlenwasserstoff leicht die beiden Reactionen, welche beim Stilben einerseits zum Phenanthren, andererseits zum Toluol führen, in ein und demselben Molecul vollziehen konnten. Es war möglich, daß die beiden Wasserstoffatome, welche in Folge der Diphenylbildung frei werden würden, das zu den Acetylenverbindungen

gehörende Tolan $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ gleichzeitig zu dem von dem Aethylen sich herleitenden Phenanthren $\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_6H_4-CH \end{array}$ reduciren würden und so in Folge von zwei Reactionen eine moleculare Umlagerung stattfände.

Ich habe bei dem einen Versuch, den ich anstellte, kein Phenanthren erhalten und die Reaction nicht weiter verfolgt, da sich sehr viel Kohle bildet und sonst wesentlich hoch siedende, zur Untersuchung wenig einladende Verbindungen entstehen.

Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

Notiz über ein Palladiumsalz.

Eine Lösung von Palladiumchlorür wird bei dem Vermischen mit schwefliger Säure hellgelb. Mischt man dann allmählig Natronhydrat hinzu, so entsteht ein voluminöser, fast weißer Niederschlag, der sich nach und nach vermehrt und krystallinisch wird. Er ist in einem Ueberschuß sowohl von schwefliger Säure als von Natron löslich.

Diese Substanz ist ein Doppelsalz von schwefligsaurem Palladiumoxydul und schwefligsaurem Natron. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es ein blafsgelbes krystallinisches Pulver. Beim Erwärmen wird es erst gelb, dann zersetzt es sich und wird schwarz. Von siedendem Wasser wird es aufgelöst, aber dabei zersetzt, denn aus der gelben Lösung scheidet es sich beim Erkalten nicht wieder ab.

Dr. Frerichs übernahm die Mühe, das Salz zu analysiren. Es ergab sich für seine Zusammensetzung die Formel