

hatte sich die Phenylbenzoësäure in Diphenyl und Kohlensäure gespalten.

Aus dem Verhalten der Phenylbenzoësäure gegen Oxydationsmittel folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass sie der Orthoreihe angehört, denn nur die Orthoverbindungen zeigen die charakteristische Eigenschaft, dass sie schwächeren Oxydationsmitteln grossen Widerstand entgegensetzen und von energischen vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Es ist bekannt, dass die mit der Phenylbenzoësäure isomere, der Parareihe angehörende Diphenylcarbonsäure, welche Schultz aus Diphenylbenzol, Döbner direct aus Diphenyl und Carnelly durch Oxydation des Phenyltoluols erhielten, bei der weiteren Oxydation mit Chromsäure Terephthalsäure liefert. Die Metadiphenylcarbonsäure, welche bis jetzt nicht bekannt ist, wird gewiss unter denselben Verhältnissen in Isophthalsäure übergehen, während, wenn ein Schluss nach Analogieen gestattet ist, die der Orthoreihe angehörende Säure genau das Verhalten zeigen muss, welches bei der Phenylbenzoësäure beobachtet worden ist. Daraus würde dann weiter folgen, dass auch im Phenanthren, wie früher schon angenommen, das eine Kohlenstoffatom der in das Diphenyl eingetretenen Kette $\text{CH}=\text{CH}$ zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzolreste in der Orthostellung steht.

Zur Kenntniss der Diphensäure; von Julius Hummel.

Diphensäureäthyläther, $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO-O-C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO-O-C}^6\text{H}^5 \end{array}$. — Eine Lö-

sung der Diphensäure in absolutem Alkohol wurde unter Abkühlung mit Salzsäuregas gesättigt, dann einige Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, der Alkohol abdestillirt und zu dem Rückstande Wasser und kohlensaures Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction gesetzt. Es

schied sich eine dicke gelbe Flüssigkeit ab, welche durch Schütteln mit Aether von der wässerigen Lösung getrennt wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb die Verbindung wieder als dicker Syrup; aber als dieser über Schwefelsäure vollständig entwässert und darauf stark abgekühlt wurde, erstarrte er zu einer festen Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur nicht wieder schmolz und die sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren liefs. Allerdings hat die Verbindung grofse Neigung sich auch aus diesem Lösungsmittel wieder als dickes Oel abzuscheiden, aber wenn die Lösung nicht gar zu concentrirt ist und man nach dem Erkalten eine Spur der festen Verbindung hineinlegt, so scheiden sich prachtvoll glänzende, völlig farblose und durchsichtige Würfel ab, die sich zuweilen zu den für das Kochsalz so charakteristischen Hohlpyramiden von beträchtlicher Gröfse vereinigen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 42° ; sie sind der neutrale Aether der Diphensäure.

I. 0,2185 Grm. gaben $0,5775 \text{ CO}^2 = 0,1575 \text{ C}$, und $0,125 \text{ H}^2\text{O} = 0,0138 \text{ H}$.

II. 0,2025 Grm. gaben $0,5355 \text{ CO}^2 = 0,14605 \text{ C}$, und $0,114 \text{ H}^2\text{O} = 0,0126 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ¹⁸	216	72,47	72,08	72,12
H ¹⁸	18	6,04	6,85	6,25
O ⁴	64	21,49	—	—
	298	100,00.		

Verhalten der Diphensäure gegen oxydirende Substanzen.

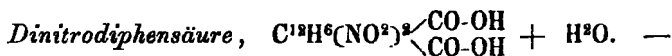
— 1 Grm. Diphensäure wurde mit 5 Grm. concentrirter Salpetersäure und dem gleichen Volum Wasser längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es fand keine Einwirkung statt und beim Erkalten schied sich die ganze Menge der Diphensäure unverändert in sehr schönen Krystallen wieder ab.

Eben so erfolglos waren Versuche, die Diphensäure in saurer oder alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium zu oxydiren. In beiden Fällen wurde die Lösung, selbst wenn nur kleine Quantitäten von übermangansaurem Kalium hinzugesetzt waren, auch bei längerem Kochen nicht entfärbt *).

Verhältnißmäfsig leicht aber wird die Diphensäure von Chromsäure oxydirt. Erhitzt man 1 Th. der Säure mit 4 Th. saurem chromsaurem Kalium, 6 Th. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volum Wasser am Rückfluskühler, so wird nach kurzer Zeit schon Kohlensäure frei und die Entwicklung dauert fort, bis das Oxydationsgemisch erschöpft ist. Nach dem Erkalten schied sich aus diesem eine kleine Menge einer Säure ab, die sich bei näherer Untersuchung als unveränderte Diphensäure erwies. Die davon abfiltrirte Lösung gab bei der Destillation ein vollständig neutrales Destillat, und als sie nachher wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wurde, nahm dieser, ausser einer sehr geringen Menge von Diphensäure, Nichts auf.

*) Die Versuche des Herrn Hummel sind schon vor drei Jahren ausgeführt. Ganz vor Kurzem gaben Anschütz und Japp (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 211) an, daß sie auf diese Weise Phtalsäure erhalten haben. Die Quantität scheint aber eine äußerst minimale gewesen zu sein, denn sie haben die Bildung nur durch die Fluoresceïnreaction nachweisen können. Ich will die Richtigkeit der Angabe von Anschütz und Japp nicht in Zweifel ziehen, sie haben vielleicht die Behandlung mit übermangansaurem Kalium sehr viel länger als Herr Hummel fortgesetzt; aber ich möchte mir doch die Bemerkung erlauben, daß nach meiner Ansicht die Fluoresceïnreaction allein wenig geeignet zum sicheren Nachweis der Phtalsäure ist, weil das Resorcin beim Erhitzen mit einer großen Anzahl anderer Körper prachtvoll grün fluorescirende Substanzen giebt und deshalb eine Täuschung hier sehr leicht möglich ist.

Die Diphensäure wird also wie die Phenylbenzoëssäure von Chromsäure, ohne dafs sich intermediäre Producte nachweisen lassen, zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.



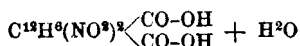
Erwärmt man 1 Th. Diphensäure mit 4 Th. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, so löst sie sich unter ziemlich heftiger Reaction auf und bei nachherigem Erkalten scheidet sich der grösste Theil der entstandenen Nitrosäure in Krystallen ab. Die Masse wurde in das fünffache Volumen kalten Wassers gegossen, dann abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, und um zu erfahren, ob das Product einheitlich sei, zunächst alle Säure durch Kochen mit Wasser in Baryumsalz verwandelt. Schon aus der noch ziemlich verdünnten Lösung schied sich beim Erkalten ein Salz in sehr schönen Krystallen ab. Beim Verdampfen der Mutterlauge davon wurden noch einige Krystallisationen desselben Salzes erhalten und schliesslich blieb eine Mutterlauge, in welcher nur noch wenig Salz enthalten war, welches trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte und nicht näher untersucht wurde. Die Säure in dem gut krystallisirenden Baryumsalz war jedenfalls weit- aus das Hauptproduct, wenn nicht das einzige Product, welches bei der beschriebenen Reaction entstanden war. Sie wurde daraus mittelst Salzsäure abgeschieden und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So wurden lange glänzende schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten, die in siedendem Wasser ziemlich leicht, leichter als Diphensäure, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie erst bei 150 bis 160° abgeben. Dabei werden die gelben Krystalle weifs. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 248 bis 249°.

I. 0,291 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 155° 0,0155 H²O und der Rückstand gab 0,5095 CO² = 0,13895 C und 0,065 Wasser = 0,00722 H.

II. 0,2965 Grm. lufttrockener Säure verloren bei 160° 0,01625 Wasser. Der Rückstand gab 0,5175 Grm. CO² = 0,14114 C, und 0,068 H²O = 0,00755 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ¹⁴	168	50,60	50,43	50,36
H ²	8	2,41	2,62	2,69
N ²	28	8,43	—	—
O ⁸	128	38,56	—	—
	332	100,00		
H ² O	18	5,14	5,32	5,48
	350.			

Der Säure kommt demnach die Formel :



zu. Sie ist *Dinitrodiphensäure*.

Dinitrodiphensaures Baryum, C¹⁴H⁶(NO²)²O⁴Ba + 6 H²O.

— Dieses Salz krystallisirt aus heissem Wasser in langen feinen glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich.

I. 0,432 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,08 H²O und gaben 0,177 SO⁴Ba = 0,10406 Ba.

II. 0,225 Grm. verloren bei 100° 0,042 Wasser und gaben 0,092 SO⁴Ba = 0,05409 Ba.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ¹⁴ H ⁶ (NO ²) ² O ⁴	330	57,39	—	—
Ba	137	23,83	24,08	24,04
6 H ² O	108	18,78	18,52	18,66
	575	100,00.		

Diamidodiphensäure, C¹²H⁶(NH²)² $\begin{smallmatrix} \text{CO-OH} \\ \text{CO-OH} \end{smallmatrix}$. — Bei gelindem Erwärmen mit Zinn und Salzsäure löst sich die Dinitrodiphensäure rasch auf und beim Erkalten krystallisirt ein

Zinnchlorürdoppelsalz der gebildeten Diamidosäure in hübschen durchsichtigen quadratischen Prismen aus, die an der Luft rasch verwittern und sich in Wasser leicht lösen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren und Eindampfen der Lösung wurde das salzsaure Salz erhalten. Dieses ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich und krystallisirt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in farblosen fettglänzenden Blättchen aus, die luftbeständig sind, aber sich schon bei 100° zersetzen. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium oder durch Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natrium und Ansäuern mit Essigsäure die freie Amidosäure als ein weißes, in heißem Wasser und in Alkohol fast unlösliches, in verdünnten Säuren leicht lösliches Pulver gefällt, welches bei 250 bis 251° schmilzt.

Die beschriebenen Versuche wurden ausgeführt, um zu erforschen, ob man, von der Diphensäure ausgehend, zu derselben Diamidosäure gelangen würde, welche Griefs *) aus Metanitrobenzoësäure erhalten hatte. Sie wurden nicht weiter fortgesetzt, als eine Notiz von Struve **) über denselben Gegenstand erschien. Allerdings war Struve nicht von der Diphensäure, sondern vom Phenanthrenchinin ausgegangen, hatte dieses nitriert und darauf oxydirt; aber die von ihm erhaltene Dinitrodiphensäure stimmt in ihren Eigenschaften so sehr mit der oben beschriebenen überein, daß an der Identität nicht zu zweifeln ist. Struve's Schluss, daß die Diamidosäure aus Diphensäure nicht identisch mit der Säure von Griefs sei, ist gewiß richtig; aber Griefs hat beobachtet, daß seine Säure bei 170° ohne wesentlichen Gewichtsverlust in eine andere (also doch wohl isomere) Amidosäure über-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 1609.

**) Dasselbst 10, 75.

geht und soweit es aus den kurzen Angaben von Grieffs zu ersehen ist, scheint dieses Umwandlungsproduct die gleichen Eigenschaften wie die obige Diamidodiphensäure zu haben.

Ueber das Diphenylenmethan; von *Rudolph Fittig* und *Alexander Schmitz*.

Schon vor längerer Zeit *) hat der Eine von uns durch Destillation von Diphenylenketon über Zinkstaub das Diphe-

nylenmethan $C^{18}H^{10} = \begin{array}{c} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{array} > CH^2$ dargestellt und ein ge-

naueres Studium dieses Kohlenwasserstoffs versprochen. Einige Zeit später **) erhielt Graebe beim Durchleiten von Diphenylmethan durch eine glühende Röhre ein Diphenylenmethan, von dem er nachwies, daß es mit dem von uns erhaltenen identisch sei. Die Frage aber, ob dieser Kohlenwasserstoff identisch oder verschieden von dem von Berthelot ***) aus dem Steinkohlentheer isolirten und später von Barbier †) genauer untersuchten Fluoren sei, liefs Graebe unentschieden, weil er, trotz der Uebereinstimmung in mancher Beziehung, doch bei einigen Derivaten, so namentlich bei der sehr charakteristischen Dibromverbindung, Resultate erhielt, die mit den Angaben von Barbier nicht in Einklang zu bringen waren, selbst nicht, als Graebe die Versuche von Barbier mit aus Steinkohlentheer dargestelltem Fluoren wiederholte. Unsere Versuche, die schon vor fünf Jahren begonnen, dann in Folge der Versuche von Graebe eine Zeitlang sistirt und erst in den letzten Jahren, seitdem

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

) Diese Annalen **174, 194.

***)) Ann. chim. phys. [4] **12**, 222.

†) Daselbst [5] **7**, 479.