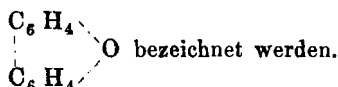


aus. Ueber rothglühenden Zinkstaub geleitet, bleibt sie ebenfalls unangegriffen.

Auch Fünffachchlorphosphor wirkt beim Erwärmen in offenen Gefässen nicht ein; wohl aber bei zehnstündigem Erhitzen auf 220° in geschlossener Röhre. Es wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol ein bei 92° schmelzender chlorhaltiger Theil isolirt, den ich aber weder als hinreichend rein hinstellen, noch seiner geringen Menge halber analysiren konnte.

Das Verhalten der Lesimple'schen Verbindung, besonders die Unlöslichkeit in Kalilauge, so wie ihre sonstigen Eigenschaften lassen den Körper nicht als ein Phenol, sondern als einen wahren aromatischen Aether erscheinen und stellen ihn neben den Phenyläther, mit dem er viel Aehnlichkeit hat. Er lässt sich sicherlich am ungezwungensten als Diphenyl auffassen, in dem zwei Atome Wasserstoff und zwar in jedem Benzolkern eines durch ein Sauerstoffatom vertreten sind, und kann als Diphenylenoxyd



Ich beabsichtige ein weiteres Studium dieser Körper und ihrer Derivate so wie einen Vergleich der von List und Limpricht*) aus benzoesaurem Kupfer dargestellten und von Limpricht**) als Phenyläther aufgeführten Verbindung mit der von mir erhaltenen und behalte mir vor, weitere Resultate in einer ausführlicheren Abhandlung zu veröffentlichen.

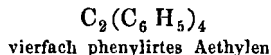
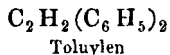
Laboratorium der Universität zu Königsberg, Juli 1870.

215. Arno Behr: Vierfach phenylirtes Aethylen, ein Abkömmling des Benzophenons.

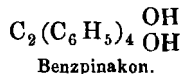
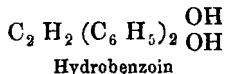
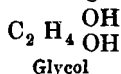
(Vorgetragen vom Verf.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Benzophenons von Neuem aufgenommen und bin dabei zu einem Kohlenwasserstoff gelangt, der sich seiner Bildung und Zusammensetzung nach als vierfach phenylirtes Aethylen darstellt.

Wir haben:



und die dazu gehörigen Alkohole:

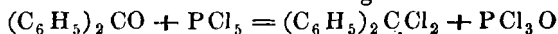


*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 210.

**) Lehrbuch, S. 718.

Zur Darstellung des Benzophenons wurde bis jetzt allgemein empfohlen, dem trocknen benzoesauren Kalk vor der Destillation $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Aetzkalk zuzumischen, und man erhielt demgemäss stets als Nebenprodukt nicht unbedeutende Mengen von Benzol. Dieses wird aber offenbar nur auf Kosten des Benzophenons gebildet. Ich liess daher den Aetzkalk ganz weg und erhielt auf diese Weise eine doppelt so grosse Ausbeute als Linnemann, der zuletzt nach jener Vorschrift gearbeitet hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIII, 1), nämlich gegen 40 pCt. der aus der angewandten Benzoesäure sich berechnenden Menge. Benzol war nur in sehr geringer Menge gebildet.

Ein Chlorid des Benzophenons, in dem der Sauerstoff desselben durch 2Cl ersetzt ist, war noch nicht bekannt. Auch mir ist es bis jetzt nicht gelungen, es in reinem Zustande darzustellen. Es bildet sich zwar leicht, wenn man Benzophenon mit einem Ueberschuss von PCl_5 12—18 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Die Röhren öffnen sich dann ohne Druck und enthalten eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten der überschüssige PCl_5 auskrystallisirt. Offenbar hat eine Umsetzung nach der Gleichung



stattgefunden. Versucht man aber die Flüssigkeit zu destilliren, so fängt sie, sobald PCl_3O übergegangen ist, an sich zu bräunen und HCl zu entwickeln. Das Thermometer steigt fast bis zum Siedepunkte des Benzophenons, während nur wenig chlorhaltiges Oel übergeht und in der Retorte eine braune schmierige Masse sich bildet, die beim weiteren Erhitzen verkohlt. Ich versuchte daher die Chlorstufen des Phosphors durch Wasser zu entfernen. Hierbei besteht jedoch der Uebelstand, dass das Oel dieselben nur sehr langsam an das Wasser abgibt, während andererseits das Chlorid des Benzophenons selbst durch kaltes Wasser allmählig in Benzophenon zurückverwandelt wird. Ich habe daher nur mit einem Gemenge des Chlorides mit Benzophenon arbeiten können. Es ist ungemein reaktionsfähig, indem es sofort auf alkoholisches Ammoniak, trocknes Ammoniak, in Eisessig gelöstes essigsäures Silber u. s. w. wirkt.

Fein vertheiltes Silber, durch Reduktion von frisch gefälltem AgCl mit Zink erhalten, entzieht ihm das Chlor vollständig. Man muss die Einwirkung durch Abkühlen mässigen, weil sich sonst das Chlorid zersetzt und HCl verliert. Lässt man die Reaktion sich unter 200° vollziehen, so geht sie glatt und ohne Zersetzung vor sich. Destillirt man nun aus einer kleinen Retorte von schwer schmelzbarem Glase, so geht zuerst Benzophenon über, dann bei sehr hoher Temperatur der Kohlenwasserstoff, der im Retortenhals krystallinisch erstarrt. Derselbe löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol, woraus er beim Erkalten in spiessigen Krystallen an-

schießt. Zur Reinigung habe ich ihn aus der gesättigten Benzol-lösung mit viel Alkohol gefällt. Er stellt so ein weisses, mehr oder weniger grob krystallinisches Pulver dar. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{26}H_{20}$. Er schmilzt nach vorherigem Zusammenschmelzen bei 221° uncorr.

Das von Linnemann aus Benzophenon mit Zink und Salzsäure dargestellte Benzpinakon (a. a. O.) kann als das Glycol dieses Kohlenwasserstoffes betrachtet werden.

Ich versuchte dem Kohlenwasserstoff Brom zuzuaddiren, doch erhielt ich ein Substitutionsprodukt von der Formel $C_{26}H_{17}Br_5$, von dessen Reinheit ich mich aber nicht habe überzeugen können. Mit conc. Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure giebt er ebenfalls Substitutionsprodukte, die ich aus Mangel an Material noch nicht habe untersuchen können.

216. Victor Meyer: Ueber das Dibrombenzol.

(Vorläufige Mittheilung; vorgetragen vom Verfasser.)

In der Absicht, die Frage nach der Stellung der Bromatome im Dibrombenzol auf experimentellem Wege zu entscheiden, habe ich versucht, die in demselben von dem Brom eingenommenen Plätze durch Methylgruppen auszufüllen; es schien dies auch in anderer Hinsicht von Interesse, da nämlich die schöne synthetische Methode Fittig's bisher nur bei Monobromiden angewandt worden war, und es daher noch unentschieden blieb, ob dieselbe auch die gleichzeitige Einführung zweier Methylgruppen in das Benzol gestatte. Zu diesem Zwecke wurde Dibrombenzol, welches durch anhaltendes Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von jeder Spur seines flüssigen Isomeren*) befreit worden war, genau nach Fittig's Vorschrift in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium behandelt. Die Reaction trat erst nach mehrstündigem Stehen ein, nachdem das den Kolben umgebende Eis geschmolzen war, verlief aber ausnehmend glatt und lieferte reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der der Hauptmenge nach bei 135° bis 140° siedete. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte derselbe Terephtalsäure, welche, wie ich mich durch genaue Untersuchung (mit Hülfe des Barytsalzes**) überzeugte, keine Spur der isomeren Isophtalsäure enthielt.***) Auch als eine Portion des Kohlenwasserstoffes bis zu Ende oxydirt wurde, in der Art, dass jedesmal nach etwa 8 bis 10-stündigem Kochen der unangegriffene

*) Diese, Diese Berichte 1869, 61.

***) cf. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 153, S. 269.

***) Phtalsäure wird bekanntlich durch das Oxydationsgemisch verbrannt. (Fittig u. Bieber.)