

187. G. Schultz: Ueber Diphenyl.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Für die Beurtheilung der Constitution der kohlenstoffreicheren aromatischen Kohlenwasserstoffe ist es von Interesse, das Verhalten des Diphenyls und seiner Derivate genauer wie bis jetzt zu kennen. Vor Allem schien es wichtig, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen das Diphenyl, von dem mit Ausnahme der kürzlich von Engelhardt und Latschinoff dargestellten Monosulfosäure nur Disubstitutionsprodukte bekannt sind, Monosubstitutionsprodukte liefert. Ich habe deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. Graebe es unternommen, das Diphenyl einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und namentlich seine Derivate mit den entsprechenden Naphtalinverbindungen zu vergleichen, um zu erforschen, in wie weit diese Kohlenwasserstoffe, die beide aus zwei unter einander verbundenen aromatischen Kernen bestehen, sich ähnlich verhalten.

In folgender vorläufiger Notiz theile ich einige zum Abschluss gekommene Resultate kurz mit.

Darstellung. Ich habe das Diphenyl sowohl nach der Fittig'schen als nach der Berthelot'schen Methode dargestellt und dabei gefunden, dass die erste Darstellungsart eine bessere Ausbeute liefert, die zweite aber bequemer ist und schneller von Statten geht. Die genauen Angaben über Ausbeute werde ich später mittheilen.

Oxydation des Diphenyls. Bekanntlich wird das Diphenyl nach Fittig durch verdünnte Salpetersäure oder durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht oxydirt. Dagegen erhielt Carstanjen durch Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Diphenyl in Eisessig Benzoëssäure. Diese Oxydation gelingt nun auch leicht, wenn man Diphenyl in Eisessig mit Chromsäure behandelt.

Monobromdiphenyl. $C_{12}H_9Br$. Wie Naphtalin nach Glaser in Schwefelkohlenstoff gelöst beim Behandeln mit Brom Monobromnaphtalin liefert, so entsteht unter denselben Umständen aus Diphenyl Monobromdiphenyl.

Dieser Körper krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln wie Diphenyl in Lamellen. Er schmilzt bei 89° und siedet bei 310° . — Ueber die Stellung des Bromatoms im Diphenyl giebt ein Oxydationsversuch Aufschluss. Wie aus dem Diphenyl Benzoëssäure, so entsteht aus dem Monobromdiphenyl Parabrombenzoëssäure. Es erfolgt also der Eintritt des Broms wie bei den Homologen des Benzols; das Brom nimmt die von der zweiten Phenylgruppe entfernteste Stelle ein.

Es ist mir bis jetzt trotz vielfacher Versuche nicht gelungen, aus dem Bromdiphenyl und Bromäthyl durch Behandeln mit Natrium ein Aethyldiphenyl darzustellen.

Oxydation von Dibromdiphenyl. Das nach Fittig aus dem Diphenyl dargestellte Dibromdiphenyl liefert bei der Oxydation Parabrombenzoesäure. Es sind daher die beiden Bromatome in zwei verschiedenen Kernen enthalten und nimmt wenigstens das eine, wahrscheinlich aber beide, die Parastellung ein. Nach Griess ist mit diesem Dibromdiphenyl das aus Benzidin identisch. Darnach würden die Amidogruppen im Benzidin auch die Parastellung einnehmen. Ein Oxydationsversuch des aus Benzidin erhaltenen Dibromdiphenyls wird darüber mit Sicherheit Aufschluss geben und werde ich denselben ausführen.

Reductionsversuche. Diphenyl zeigt sich gegen Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) und Phosphor sehr beständig. Mehrtägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 280° hatte dasselbe nicht im Geringsten verändert, so dass in dieser Beziehung das Diphenyl grössere Aehnlichkeit mit Benzol wie mit Naphtalin zeigt.

188. Th. Zincke: Ueber einige Derivate des Benzyltoluols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 28. Juli.)

Die Untersuchung des Benzyltoluols $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$, welches ich vor einiger Zeit*) durch Erhitzen von Toluol mit Benzylchlorid und Zink dargestellt habe, hat sich bis jetzt nur auf die Oxydationsprodukte desselben erstreckt; Versuche zur Darstellung von Substitutionsprodukten sind noch nicht angestellt worden. Möglicherweise konnten auch die letztern interessante Resultate liefern und ich habe deshalb Hrn. Milne aus Glasgow veranlasst, in dieser Richtung eine Untersuchung des Benzyltoluols vorzunehmen. Leider hat Hr. Milne dieselben nicht vollenden können; die Untersuchung ist in mancher Hinsicht eine fragmentarische geblieben, doch hoffe ich, dass es mir in nächster Zeit gelingen wird, das noch Fehlende zu ergänzen und einigermaassen abgerundete Resultate zu erzielen. Die Versuche des Hrn. Milne haben ergeben, dass das Benzyltoluol vorzugsweise Biderivate bildet, dass also anscheinend in den meisten Fällen die Gruppen C_6H_5 und C_6H_4 substituierend wirkenden Reagentien gegenüber gleichwerthig auftreten. Die Theorie lässt natürlich eine grosse Anzahl von Biderivaten voraussehen, doch gelang es nicht auf directem Wege eine grössere Zahl isomerer Verbindungen zu erhalten.

I. Einwirkung von Brom. Brom wirkt energisch substituierend auf den Kohlenwasserstoff ein, gleichgültig ob derselbe in

*) Diese Berichte IV. 298. Ann. Ch. Pharm. 161. 93.