

| | Gefunden | | | Berechnet |
|-------------|----------|-------|-------|---------------------------------------|
| | I. | II. | III. | für die Formel $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ |
| Calcium | 10.78 | 10.67 | 10.80 | 10.52 |
| Kohlenstoff | — | — | 37.44 | 37.89 |
| Wasserstoff | — | — | 5.57 | 5.26 |
| Sauerstoff | — | — | 46.19 | 46.32 |

Der geringe Mehrgehalt an Calcium rührt wahrscheinlich von etwas beigemengtem kohlensaurem Kalke her. Beim Trocknen unter der Luftpumpe hält das Saccharat noch 2 Atome Wasser zurück und hat die Zusammensetzung



Der einbasische Zuckerkalk löst sich in kaltem Wasser leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen durch Abscheidung des dreibasischen Saccharates trübt.

Alle Versuche zur Darstellung eines Magnesiumsaccharates blieben erfolglos und bestätigen somit frühere Angaben, die schon auf diesen merkwürdigen Unterschied im Verhalten der beiden sonst so ähnlichen Basen Kalk und Magnesia hinweisen.

Wien, Polytechnikum.

127. G. Schultz: Ueber Diphenylbenzol.

(Eingegangen am 28. März.)

Beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren entstehen neben Diphenyl einige höher als dieses siedende Körper, von denen Berthelot drei isolirt und als Chrysen, Benzerythren und Bitumen bezeichnet hat. Die von ihm gemachten Angaben habe ich insoweit bestätigt gefunden, als ich das Auftreten dieser Körper gleichfalls beobachtet habe. Beim Fraktioniren der Destillationsprodukte, welche beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Porzellanröhre erhalten werden, steigt, nachdem unverändertes Benzol und Diphenyl¹⁾ übergegangen sind, das Thermometer rasch über 360°. Es destillirt Anfangs ein hellgelb gefärbter, sofort erstarrender Körper (nach Berthelot Chrysen), dann bei höherer Temperatur eine bräunliche Substanz, die erst nach einiger Zeit fest wird (Benzerythren), während in dem Siedegefäß eine schwarze, theerartige Flüssigkeit zurückbleibt, die beim Erkalten zu einer spröden glänzenden Masse erstarrt (Bitumen).

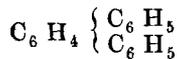
¹⁾ Der Siedepunkt des Diphenyls wurde mit einem Geissler'schen Thermometer, dessen Quecksilber-Enden sich im Dampfe befanden, bei 254° gefunden (762^{mm} Bar.) Naphtalin destillirte unter denselben Umständen bei 217°. — Es stimmt dies besser mit der Angabe von Berthelot, der ihn bei 250° beobachtet hat, als mit der von Fittig, welcher ihn gleich 240° setzt, überein.

Von den nach dem Diphenyl übergehenden Antheilen habe ich bisher nur den ersten, der auch der bei weitem grössere ist, untersuchen können. Es gelang mir aus ihm durch Behandeln mit Alkohol zwei Kohlenwasserstoffe, einen leichtlöslichen, gut krystallisirenden, der bei ungefähr 85° schmilzt und bei 360° siedet, und einen schwerlöslichen zu isoliren, welcher letztere in Folgendem näher beschrieben ist. Befreit man das Rohprodukt durch Umkrystallisiren und Auswaschen mit Alkohol von dem oben angeführten leicht löslichen Kohlenwasserstoff und entfernt die gelben schmierigen Beimengungen mit Aether, so erhält man einen schneeweissen Körper, welcher bei 205° schmilzt und über 360° siedet. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich selbst in kochendem Alkohol schwierig, leichter in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und ziemlich leicht in Benzol, besonders beim Erwärmen. Bis in die Nähe des Schmelzpunkts erhitzt, sublimirt er in kleinen irisirenden Blättchen.

Nach dem von Berthelot angeführten Schmelzpunkte (200°) und den Löslichkeitsangaben müsste ich den beschriebenen Körper mit dem von ihm als Chrysen bezeichneten für identisch ansehen. Jedoch gelang es mir unter keinen Umständen eine Pikrinsäureverbindung zu erhalten. Ebenso wenig habe ich je eine mit dem Chrysen aus Steinkohlentheer identische Verbindung bei den verschiedenen Versuchen, Diphenyl aus Benzol zu erhalten, auffinden können.

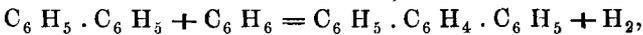
Die Analyse endlich führte ferner nicht zu der Formel $C_{18}H_{12}$ des Chrysens, sondern zu $C_{18}H_{14}$.

Nach der Entstehungsweise ist es am wahrscheinlichsten, dass der bei 205° schmelzende Kohlenwasserstoff als Diphenylbenzol,



zu betrachten ist.

Seine Bildung würde dann der Synthese des Diphenyls vollkommen analog sein, und wäre entweder so zu erklären, dass 1 Mol. Diphenyl sich mit 1 Mol. Benzol entsprechend folgender Gleichung unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff verbindet;



oder dass 3 Mol. Benzol unter Austritt von 2 Mol. Wasserstoff zusammentreten:



Diese Anschauungsweise über die Constitution des betreffenden Kohlenwasserstoffs findet eine Stütze in dem Verhalten desselben zu Oxydationsmitteln. Wie das Diphenyl liefert er bei der Oxydation kein Chinon, sondern es wird eine Phenylgruppe in der Art zerstört, dass ein Kohlenstoffatom als Carboxyl zurückbleibt. Unter denselben Umständen, unter denen Diphenyl in Benzoësäure übergeht, liefert der obige Körper daher erst eine Diphenylcarbonsäure $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$,

und aus dieser bei weiterer Oxydation, indem die zweite Phenylgruppe ebenfalls in Carboxyl übergeht, Terephtalsäure. Hieraus geht nicht nur hervor, dass der obige Kohlenwasserstoff als Diphenylbenzol zu betrachten ist, sondern es ist auch bewiesen, dass die beiden Phenylgruppen zu einander in der Parastellung stehen. Die Constitution des bei 205° schmelzenden Kohlenwasserstoffs ist hierdurch vollständig aufgeklärt: er ist Paradiphenylbenzol.

Die Art der Bildung sowohl des von Riese¹⁾ dargestellten Diphenylbenzols aus Paradibrombenzol und Monobrombenzol mit Natrium, als auch die von ihm angeführten physikalischen Eigenschaften wiesen darauf hin, dass Riese's Kohlenwasserstoff mit dem von mir erhaltenen identisch sei. Nur in dem Verhalten zu Alkohol fand ich eine Abweichung. Riese giebt an, dass sein Diphenylbenzol selbst in siedendem Alkohol unlöslich sei, während ich den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff zwar schwer, aber doch so löslich in kochendem Alkohol fand, dass ich ihn aus alkoholischer Lösung umkrystallisiren konnte. Ich stellte daher zum Vergleich Diphenylbenzol nach dem Riese'schen Verfahren dar und fand, dass der erhaltene Körper in allen Eigenschaften mit dem obigen übereinstimmte. Bei der Oxydation lieferte er gleichfalls eine Säure, deren allgemeines Verhalten auf eine Identität mit der unten beschriebenen hinwies, von der mir aber bisher nicht genügendes Material zu Gebote stand, um sie vollkommen rein zu erhalten und die vollständige Uebereinstimmung mit Sicherheit feststellen zu können. Jedoch glaube ich schon nach meinen bisherigen Beobachtungen es aussprechen zu dürfen, dass die Identität der Säuren aus dem Kohlenwasserstoff von Riese und aus den obigen nicht zweifelhaft ist.

Diphenylcarbonsäure, $C_{12}H_{10}.COOH$. Oxydirt man Paradiphenylbenzol in Eisessig mit dem fünffachen Gewichte krystallisirter Chromsäure, so fällt beim nachherigen Zusatz von Wasser ein Gemenge von unverändertem Kohlenwasserstoff und einer Säure aus, welche man durch Ausziehen mit Ammoniak und Ausfällen des Filtrats mit Salzsäure erhalten kann. Sie ist eine in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter lösliche Verbindung, die in büschelförmig gruppirten, bei $216-217^{\circ}$ schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie leicht in langen nadelförmigen Krystallen. Ihre Salze zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Das Ammoniaksalz, welches in büschelförmig gruppirten Blättern krystallisirt, ist in kaltem Wasser schwer löslich, das Barytsalz, aus dem Ammoniaksalz mit Chlorbarium erhalten, ist beinahe unlöslich.

Die Analyse der freien Säure führte zu der Formel $C_{13}H_{10}O_2$,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 161.

das Barytsalz zeigte die Zusammensetzung $(C_{12}H_9 \cdot COO)_2 Ba$ und enthielt kein Krystallwasser.

Erhitzt man die Säure mit gelöschtem Kalk, so zerfällt sie fast ganz glatt in Diphenyl und Kohlensäure. Sie ist demnach eine Diphenylcarbonsäure. — Oxydirt man sie in Eisessig mit Chromsäure, so erhält man beim Zusatz von Wasser einen schweren pulverförmigen Niederschlag, der die Eigenschaften der Terephtalsäure zeigt. Er erwies sich fast unlöslich in Aether, sublimirte bei höherer Temperatur ohne vorherige Schmelzung und bildete ein in Wasser schwer lösliches Barytsalz. Die Analyse gab ebenfalls für Terephtalsäure sprechende Zahlen, nur wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden, was noch auf eine Beimengung von Diphenylcarbonsäure hinwies.

Mit der von Ostermayer und Fittig vor Kurzem aus dem Phenanthrenchinon erhaltenen Diphenylcarbonsäure ist obige Säure nicht identisch, sondern isomer, da die erstere nach der Angabe von Fittig¹⁾ bei 110—111° schmilzt und mit Kalkhydrat erhitzt als Hauptprodukt Diphenylenketon liefert.

Vermuthlich wird sie dagegen aus der Diphenylsulfosäure zu erhalten sein, da es wohl anzunehmen ist, dass die Sulfogruppe beim Eintritt in das Diphenyl die Parastellung einnehmen wird, wie es bei dem Brom der Fall ist, von dem ich früher²⁾ bewiesen habe, dass es sich bei dem Monobromdiphenyl in der Parastellung befindet. Ich habe Versuche über Synthese der Diphenylcarbonsäure aus Diphenyl nicht ausgeführt, weil über dieselbe nach der Angabe von Fittig in dem Tübinger Laboratorium gearbeitet wird. Zur Unterscheidung von der isomeren Säure aus Phenanthren wird man die von mir erhaltene Diphenylcarbonsäure zweckmäßig als Paradiphenylcarbonsäure oder Paraphenylbenzoësäure bezeichnen.

Königsberg, den 25. März 1873.

128. W. Weith: Zur Synthese der aromatischen Säuren.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer vor Kurzem³⁾ erschienenen Abhandlung theilte ich mit, dass bei der Einwirkung von Kupferpulver auf Phenylsenföl sich durch Entschweflung Cyanphenyl bildet, welches dann sofort in das isomere Benzonitril übergeht. Seitdem habe ich gefunden, dass die Senfölkupferreaktion von allgemeinerer Anwendbarkeit ist, insofern sich auch die isomeren Tolylsenföle leicht in die zugehörigen Nitrile überführen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 167.

²⁾ Diese Berichte 682.

³⁾ W. Weith, Diese Ber. VI, S. 210.