

zustellen, erhielt ich in ziemlich reicher Menge die von diesen Chemikern erwähnten, aber nicht näher untersuchten Krystalle. Da eine weitere Mittheilung über dieselben nicht erschienen ist, habe ich dieselben der Analyse unterworfen. Aus derselben geht hervor, dass diese Verbindung wahrscheinlich mit der vorhergehenden in näherer Beziehung steht; ich führe deshalb die von mir erhaltenen Resultate hier an. Bei der Rectification des durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol erhaltenen Produkts geht zuletzt eine krystallinisch erstarrende Substanz über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol ist dieselbe leicht rein zu erhalten. Sie schmilzt bei 153° , siedet ungefähr bei 360° . In kaltem Alkohol löst sie sich sehr wenig, leichter in heissem. Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen mit intensiv violetter Farbe. Sie ist demnach mit dem Phenylensulfid von Stenhouse¹⁾ identisch. Die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_8S_2$.

Versuche, die ich angefangen habe, werden wohl entscheiden, ob obige Verbindung ein Diphenylderivat, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} S_2$, ist, oder ob ihr die Formel $S \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} S$ zukommt. Die erstere scheint mir die grössere Wahrscheinlichkeit zu haben.

Universitätslaboratorium zu Königsberg, 10. Januar 1874.

16. G. Schultz: Ueber Derivate des Diphenyls.

(Eingegangen am 12. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die leichte Ueberführung des Bromdiphenyls in Parabrombenzoesäure und der Diphenylcarbonsäure (Paraphenylbenzoesäure) in Terephthalsäure²⁾ haben mich veranlasst bei dem weiteren Studium der Diphenylderivate mein Augenmerk hauptsächlich auf die Stellung der in das Diphenyl eingetretenen Elemente oder Atomgruppen zu richten, und bin ich bis jetzt zu folgenden Resultaten gekommen.

Nitrodiphenyl $C_{12}H_9NO_2$.

Das bis dahin unbekannte Nitrodiphenyl entsteht beim Behandeln von Diphenyl mit einem Ueberschuss von conc. Salpetersäure in der Kälte oder mit der berechneten Menge in Eisessig beim Erwärmen.

Man kann es auch aus dem von Fittig dargestellten Amidonitrodiphenyl erhalten, wenn man dieses in die Diazoverbindung überführt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt.

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 149, 252.

²⁾ Diese Berichte 1872, 682, und 1878, 417.

Es ist unlöslich in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus den Lösungen desselben in Nadeln, die bei 113° schmelzen und bei 340° unzersetzt sieden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert es Paranitrobenzoësäure. Es ist demnach Paranitrodiphenyl.

Amidodiphenyl $C_{12}H_9NH_2$.

Bei der Reduction des Paranitrodiphenyls mit Zinn und Salzsäure entsteht Amidodiphenyl, das bei 49—50° schmelzende Blättchen bildet, welche sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol lösen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Das Amidodiphenyl zeigt in seinen Eigenschaften demnach eine grosse Uebereinstimmung mit dem von Hofmann beschriebenen Xenylamin, so dass mir die Identität beider Verbindungen wahrscheinlich ist und Kekulé's Auffassung des Xenylamins als Diphenylderivat hierdurch eine Bestätigung erhält.

Diphenylmonosulfosäure, Diphenylphenol und Chlordiphenyl.

Die Diphenylmonosulfosäure und das Diphenylphenol sind durch die Arbeiten von Engelhardt und Latschinoff bekannt. Um die Stellung derselben zu ermitteln, habe ich das Diphenylphenol mit Fünffachchlorphosphor in Chlordiphenyl übergeführt. Dieses hat in seinen physikalischen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem Bromdiphenyl. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75°. Bei der Oxydation liefert es Parachlorbenzoësäure, demnach sind sowohl dieses Chlordiphenyl, als die Sulfosäure und das Phenol Paraverbindungen.

Die jetzt bekannten Monosubstitutionsprodukte des Diphenyls (mit Ausnahme der von Fittig aus dem Phenanthren erhaltenen Diphenylcarbonsäure) gehören mithin alle der Parareihe an. Es sind dieses folgende:

- 1) Bromdiphenyl aus Diphenyl direkt dargestellt.
- 2) Nitrodiphenyl - - - - -
- 3) Amidodiphenyl aus dem vorhergehenden.
- 4) Diphenylsulfosäure direkt aus Diphenyl.
- 5) Diphenylphenol aus der vorigen.
- 6) Chlordiphenyl - - - - -
- 7) Diphenylbenzol aus Benzol.
- 8) Diphenylcarbonsäure aus dem Diphenylbenzol.

Ueber die Constitution der Disubstitutionsprodukte des Diphenyls kann ich bis jetzt Folgendes angeben.

Das von Fittig erhaltene Dinitrodiphenyl wird bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig nicht angegriffen. Verwandelt man jedoch

eine Nitrogruppe durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in die Amidogruppe, so liefert das so entstandene Amidonitrodiphenyl bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure. Demnach nimmt die Nitrogruppe, die bei der Reduktion nicht angegriffen wird zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne die Parastellung ein; ferner ist hierdurch bewiesen, dass die zweite Nitrogruppe im Dinitrodiphenyl, wie die Amidogruppe im Amidonitrodiphenyl sich im andern Kerne befinden.

Um die Stellung der zweiten Nitro- resp. der Amidogruppe festzustellen, habe ich das Amidonitrodiphenyl durch die Diazoverbindung in das bis dahin unbekante Bromnitrodiphenyl verwandelt und dieses der Oxydation unterworfen.

Das Bromnitrodiphenyl $C_{12}H_8.Br.NO_2$ ist unlöslich in Wasser, fast nicht in kaltem, schwierig in kochendem Alkohol löslich; das beste Lösungsmittel ist Toluol, aus dessen heisser Lösung es in schönen, farblosen, nadelförmigen Krystalle krystallisirt, die bei 173° schmelzen und über 360° unzersetzt flüchtig sind. Es liefert bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure Parabrombenzoësäure und Paranitrobenzoësäure.

Dasselbe Bromnitrodiphenyl entsteht beim Nitriren von Bromdiphenyl neben einer bei 65° schmelzenden und bei ungefähr 360° siedenden wahrscheinlich isomeren Verbindung.

Durch die Ueberführung des Amidonitrodiphenyls einerseits in Paranitrobenzoësäure, anderseits in Parabrombenzoësäure ist bewiesen, dass sowohl die Nitrogruppe, als auch die Amidogruppe zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne die Parastellung einnehmen, es ist Paranitroparaamidodiphenyl. — Hiernach ist das Dinitrodiphenyl Diparanitrodiphenyl. —

Das Amidonitrodiphenyl giebt beim Reduciren mit H_2S Diamidodiphenyl, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit Benzidin übereinstimmt. Es folgt nun, dass auch die Amidogruppen im Benzidin die Parastellung einnehmen müssen, es ist also Diparaamidodiphenyl.

Um die Identität des Diparaamidodiphenyls mit Benzidin noch sicherer zu constatiren, habe ich das Letztere in Dibromdiphenyl übergeführt und kann die Griess'sche Angabe bestätigen, dass es mit dem von Fittig aus dem Diphenyl direkt erhaltenen Dibromdiphenyl (Schmelzp. 164°) identisch ist. Nach einer früheren Angabe von mir liefert das Dibromdiphenyl aus Diphenyl bei der Oxydation Parabrombenzoësäure. Dieselbe Säure entsteht nun auch aus dem aus Benzidin erhaltenen Dibromdiphenyl.

Es ist nun nach dem Obigen die Constitution folgender Disubstitutionsprodukte als Diparaverbindungen aufgeklärt:

- 1) Dibromdiphenyl aus Diphenyl direkt und Benzidin.
- 2) Dichlordiphenyl aus Benzidin.

- 3) Dioxydiphenyl aus Benzidin.
- 4) Bromnitrodiphenyl (Schmelzp. 173°) aus Bromdiphenyl und Nitroamidodiphenyl.
- 5) Dinitrodiphenyl aus Diphenyl direkt.
- 6) Nitroamidodiphenyl aus dem Vorigen.
- 7) Diamidodiphenyl (Benzidin) aus dem Vorigen und aus Hydrazobenzol.

Die analytischen Belege sowie die Details der Versuche werde ich in Kurzem in den Annalen der Chemie und Pharmacie mittheilen.

Es schien mir nun ferner interessant die Constitution der Isomeren zu erforschen. Bei der Untersuchung des von Fittig erhaltenen Isodinitrodiphenyls (Schmelzp. 93° 5) bin ich bis jetzt zu folgenden Resultaten gekommen.

Durch Reduktion des Isodinitrodiphenyls mit H_2S habe ich einen Körper erhalten, der aus Alkohol in kurzen rothen Prismen krystallisirt, die bei 92—93° schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_8NO_2NH_2$, das salzsaure Salz hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_8N\overset{\cdot}{O}_2NH_2 \cdot HCl$. Es ist demnach ein isomeres Amidonitrodiphenyl, und ich will es, bis es mir gelungen ist, seine Constitution festzustellen, Isoamidonitrodiphenyl nennen.

Ausser im Schmelzpunkte unterscheidet sich das Isoamidonitrodiphenyl wesentlich von dem Paraamidoparanitrodiphenyl dadurch, dass es mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, schönen, weissen Nadeln, welche bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können und erst beim Auswaschen mit viel Wasser die Säure verlieren.

Universitätslaboratorium, Königsberg, den 10. Januar 1874.

17. Fr. Jenssen: Ueber die Derivate der Paranitrotoluolsulfosäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Auf Wunsch des Herrn Prof. Limpricht habe ich in Anschluss an die Arbeiten über die Sulfosäuren der Toluidine und Nitrotoluole die Untersuchung der bereits von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ dargestellten Sulfosäure des Paranitrotoluols übernommen und sage demselben für die mir gewährte Unterstützung meinen besten Dank.

Das Paranitrotoluol (Schmelzp. 54) habe ich mir zum grössten Theil nach der Methode von Rosenstiehl²⁾ bereitet.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 155, 23.

²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. 1872, 27, 433.