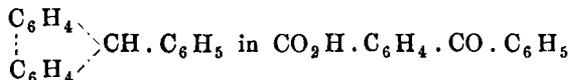


$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gehört zu der Orthoreihe; wodurch die Orthostellung der Bindungsstelle beider Phenylreste zu den Seitenketten im Diphenylenphenylmethan, und folglich auch in den übrigen Phenanthrenderivaten, eine neue Bestätigung findet. Der Uebergang von



ist analog mit der vor Kurzem von Anschütz und Japp¹⁾ ausgeführten Oxydation des Diphenylenketons und der Diphensäure zu Phtalsäure. In allen diesen Versuchen bleibt die Bindungsstelle der beiden Phenylreste unangegriffen und es gelingt nicht diese Bindung zu sprengen. Dementsprechend üben auch reducirende Agentien keine Wirkung auf Verbindungen, welche die Diphenylengruppe enthalten; weder durch Natriumamalgam, noch durch Zn und HCl wird das Diphenylenphenylmethan verändert. Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender HJ-Lösung und Phosphor auf 220° wurde dasselbe nicht angegriffen und gab keine nachweisbaren Mengen von Triphenylmethan.

Die vorstehend bewiesene Entstehung von Diphenylenphenylmethan, statt des zu erwartenden Diphenylphenylenmethans bei der HCl-Abspaltung aus Triphenylmethanchlorid scheint die von Kekulé²⁾ vor längerer Zeit theoretisch abgeleitete Unmöglichkeit einer an ein und dasselbe Elementaratom gebundenen C_6H_4 -Gruppe zu bestätigen und spricht gleichfalls zu Gunsten des besonderen Bestrebens, mit dem sich die Phenylgruppen bei hoher Temperatur gegenseitig zu verbinden suchen, um Diphenylderivate zu bilden.

Nachtrag. Vorstehende Zeilen waren bereits niedergeschrieben, als wir im letzten Hefte dieser Berichte (XI, 612) die Notiz der HH. Emil Fischer und Otto Fischer zu Gesichte kam. Ich glaube dennoch meine Publikation nicht vorenthalten zu müssen, weil sie den Beweis für die Constitution des Kohlenwasserstoffes, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$, liefert, und die von den genannten Chemikern ausgesprochene Vermuthung bestätigt.

Warschau, Univ.-Laborat., 17. April 1878.

211. C. Böttiger: Ueber eine Base $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

(Eingegangen am 19. April; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich in Folge verschiedenerlei Verhältnisse genöthigt bin, die experimentellen Arbeiten für die nächste Zeit einzustellen, so sehe ich mich im Interesse der Wissenschaft veranlasst, einige seither in

¹⁾ Diese Berichte XI, 211.

²⁾ Lehrbuch III, S. 5.

diesem Gebiet gesammelte Beobachtungen anzudeuten, das Thema somit freizugeben. —

1) Benzalchlorid und Ammoniak wirken in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr allmählich auf einander ein. Werden die gemischten Lösungen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt, so zersetzen sich die Körper rasch. Es entsteht Bittermandelöl und Salmiak. Es erfolgt sehr lebhaftere Reaction, wenn in die Lösung von Benzalchlorid in starkem alkoholischen Ammoniak eine Messerspitze Zinkstaub eingetragen und die Flüssigkeit umgeschüttelt wird. Werden 10 Gr. Benzalchlorid und 100 CC. alkoholisches Ammoniak genommen, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit um 45° C., werden 160 CC. alkoholisches Ammoniak angewendet, so beträgt die Temperatursteigerung nur 30° C. Die Umsetzung geht nicht ganz zu Ende. Es entsteht viel Salmiak und eine entsprechende Menge Bittermandelöl, resp. etwas Hydrobenzamid. Eine gewisse Menge Benzalchlorid bleibt unangegriffen. —

2) Die von mir Seite 276 dieser Berichte beschriebene Base $C_{19}H_{18}N_2$ war kein ganz reiner Körper. Sie wurde bereitet durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Anilin in zugeschmolzenen Röhren (zum Schutze gegen die etwaigen Folgen einer zu heftigen Reaction) mit oder ohne Anwendung von Zinkstaub. Neben der Base entstehen harzartige Körper, welche wahrscheinlich von Bittermandelöl herkommen und ihre Reinigung erschweren. Neuere Versuche haben ergeben, dass die Base mit Benzol eine in Benzol schwer lösliche Doppelverbindung liefert. Dies Additionsprodukt bildet grosse Krystalle (Prismen mit aufgesetzten Pyramiden), zerfällt aber unter Verwitterung der Krystalle beim Liegen an der Luft. Die Base und ihre Salzlösungen sind farblos. Base, welche aus wasserfreiem Aether in schönen Krystallen erhalten worden war, schmolz bei $124-125^{\circ}$. Ich bemerke indessen, dass es mir seitdem noch nicht möglich war, diese Beobachtung zu controliren.

Die Base besitzt eine bemerkenswerthe Eigenschaft. Wird sie mit Quecksilberchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 100° oder in offenen Röhren vorsichtig erhitzt, so entsteht unter heftiger Reaction ein eigenthümlicher Körper. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser vom überschüssigen Quecksilberchlorid befreit. Es bildet ein dunkles glänzendes Magma. Wird dasselbe mit Alkohol behandelt, so löst es sich zum Theil und es entsteht eine blauröthliche Flüssigkeit, welche die ausgesprochene Fähigkeit besitzt, Seide blau zu färben. Der Trockenrückstand der Lösung besitzt schönsten Kupferglanz. Derselbe konnte bis jetzt noch nicht gänzlich von Quecksilber befreit werden. Mit dem verwendeten Anilin und Quecksilberchlorid sind Controlversuche ausgeführt worden. Auch das Anilin lieferte eine farbige Flüssig-

keit, aber von unvergleichbar geringerer Intensität und tinctorialer Kraft.

3) Benzalchlorid und Dimethylanilin. Die Körper reagiren heftig mit einander. Es empfiehlt sich in zugeschmolzenen Röhren zu operiren. In diesen eingeschachtelt befindet sich eine zweite Röhre, in welcher der Zinkstaub enthalten ist. Der Zinkstaub wirkt zumeist durch seine Oberfläche. Es sind daher nur kleine Mengen erforderlich. Ich habe die Base¹⁾ nicht rein erhalten.

4) Benzalchlorid und Orthotoluidin. Die Körper reagiren auf einander ähnlich wie im Fall 2). Die erzeugte Base liefert beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid einen Farbstoff, mit welchem Seide blau gefärbt werden kann.

5) Benzalchlorid und Paratoluidin²⁾. Paratoluidin wirkt in ganz anderer Weise auf Benzalchlorid ein, als die oben beschriebenen Basen. Die Reaction erfolgt erst bei höherer Temperatur. Sie führt direct zu einem gelben, festen Körper, während in den früheren Fällen mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeiten erhalten worden waren.

Darmstadt, 14. April 1878.

212. Robert Schiff u. G. Tassinari: Ueber eine Monobrompyroschleimsäure.

(Eingegangen am 17. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Substitutionsprodukte der Pyroschleimsäure war bisher noch nichts bekannt, und die Einwirkung der Halogene auf dieselbe betreffend, wusste man nur, dass je nach der angewandten Quantität derselben, und zwar unter Bedingungen, welche eine Oxydation veranlassen mussten, sich entweder Fumarsäurealdehyd oder Mucobromsäure bilde.

Wir haben versucht, jene Lücke auszufüllen und ist es uns gelungen, obschon auf Umwegen, zu einer Brombrenzschleimsäure zu gelangen.

Zu diesem Zwecke liessen wir ein Molekül Brom auf in Eisessig gelösten Pyroschleimsäureäther einwirken und erhielten so ein Additionsprodukt von der Formel



¹⁾ Hr. E. Fischer hatte die Güte, mir mitzuthellen, dass sein Bruder, Hr. O. Fischer mit der Erforschung dieser Reaction beschäftigt gewesen sei. Hr. O. Fischer hat seine Versuche abgebrochen, als er von meinen Arbeiten Kenntniss erhielt. Vielleicht nimmt Hr. O. Fischer seine Versuche jetzt wieder auf?

²⁾ Hr. Ladenburg berichtet im letzten Hefte der Berichte über ähnliche Beobachtungen.