

Mit dem Studium der Oxydationsprodukte sind wir eben beschäftigt.

Cambridge, Harvard-College, 4. Juni 1878.

342. L. Barth und J. Schreder: Ueber Diphenole.

[Der kais. Akad. der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 4. April 1878.]
(Eingegangen am 25. Juni.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns¹⁾ eine Reaction beschrieben, bei welcher aus Phenol, unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis Salicylsäure, Oxybenzoësäure und hauptsächlich ein Körper von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, der Diphenol genannt wurde, entstand. Wir haben nun diesen letzteren Körper einer genaueren Untersuchung unterzogen, deren Resultate in Folgendem mitgetheilt seien.

Die Darstellung des Rohproduktes und die Trennung von den mitgebildeten Säuren geschah in der Weise, wie in der citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Rohdiphenol erstarrte nach längerer Zeit mehr oder weniger krystallinisch²⁾.

Die weitere Verarbeitung war nun etwas abweichend von der früher angegebenen. Zunächst wurde die Masse im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei ging sie bei einem Drucke von beiläufig 150 mm grösstentheils zwischen 310—330° über. Der Rückstand, eine dunkel gefärbte, zähe Masse, etwa 5 Procente des Gesamt-Diphenols betragend, wurde einstweilen bei Seite gestellt. (A). Das Destillat wurde nach kurzer Zeit zu einer harten, krystallinischen Masse, welche schon mit freiem Auge wahrnehmbar zwei verschiedene Krystallformen zeigte, lange dünne Nadeln und Blättchen. Die früher angewendete Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde als nicht zum Ziele führend aufgegeben, dagegen erwies sich folgende Trennungsmethode als brauchbar.

Die Krystallmasse wurde in viel siedend heissem Wasser aufgenommen, worin sie unter vorherigem Schmelzen relativ nicht allzu-

¹⁾ Wien. Akad. Ber., II. Abth., 62, pag. 547.

²⁾ In den Sitzungsberichten der k. Akademie l. c. wird in einer Anmerkung erwähnt, dass sich in dem damals beschriebenen Diphenol nach mehrwöchentlichen Stehen Krystallansätze zeigten, die von der Oberfläche ausgehend, sich gegen das Innere verbreiteten, und die Vermuthung ausgesprochen, dass der Körper mit der Zeit endlich ganz in den krystallinischen Zustand übergehen werde. Diese Anmerkung ist leider in den Annalen durch ein Versehen nicht mitgetheilt.

schwer löslich ist. Die Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass auch beim Abkühlen keine Trübung entsteht, wurde nun mit etwas Bleizucker versetzt, die entstandenen, dunkelbraunen Flocken entfernt, und das Filtrat dann mit Bleiessig ausgefällt. So erhielt man einen weissen, voluminösen Niederschlag, der ausgewaschen, mit viel Wasser angerührt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach dem Filtriren und Verjagen des Schwefelwasserstoffs entzog Aether der Lösung ein nach dem Verdampfen desselben erstarrendes Oel. Dieses wurde nun in heissem Wasser gelöst, und die beim Er-auf die Zimmertemperatur sich milchig trübende Flüssigkeit so lange geschüttelt, bis die fein vertheilten öligen Tröpfchen sich vereinigt und als zusammenhängende Schichte am Boden gesammelt hatten. Die darüber stehende, ziemlich klare Flüssigkeit wurde nun zur Trennung von Spuren suspendirter Oeltröpfchen durch ein nasses Filter filtrirt. Nach einigem Stehen schied sich dann aus dem Filtrate eine reichliche Krystallisation, vornehmlich an den Wänden der Krystallisationsgefässe haftend, ab. Die Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgossen und neuerdings zur Auflösung der früher ausgeschiedenen öligen Parthie verwendet, und dieses Verfahren unter theilweiser Erneuerung des Wassers so lange fortgesetzt, bis sich schliesslich keine Krystalle mehr abschieden. Das übrigbleibende Oel war im Verlaufe der Operationen braun geworden und wurde nun neuerdings einer Bleibehandlung etc., unterworfen. Der erhaltene, lichtgelbe Aetherrückstand erstarrte nach einiger Zeit wieder vollständig krystallinisch. Er wurde einer neuerlichen Auskochung mit siedendem Wasser unterzogen und lieferte eine weitere Menge von Krystallen. Dasselbe Verfahren konnte noch mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt werden, und es scheint, dass durch die Bleibehandlung eine geringe Menge eines die Krystallisation hindern-den Körpers weggeschafft wird. Wir müssen noch bemerken, dass die von dem Bleiniederschlage ablaufende Flüssigkeit nur Spuren von organischer Substanz enthält.

Die so aus der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle zeigen nun auf das Deutlichste zweierlei Formen. Es ist uns nicht gelungen, durch verschiedene Lösungs- oder Fällungsmittel eine auch nur annähernd brauchbare Trennung zu bewerkstelligen. Wir mussten uns daher auf die fractionirte Krystallisation beschränken, und zwar erwies sich auch hier das Wasser als das beste Trennungsmittel. Ein sehr mühseliges und oft wiederholtes Umkrystallisiren und Abschlämmen führte wenigstens theilweise zum Ziele. Wir erhielten so von dem in Nadeln krystallisirenden Körper eine einigermassen beträchtliche Quantität, von dem in Blättchen krystallisirenden nur so viel um seine chemische Charakteristik geben zu können. Die Hauptmasse des Produktes blieb immer ein Gemisch der beiden Körper, das der weiteren

Trennung spottete. Demgemäss können wir einstweilen auch nicht so ausführliche Angaben über beide Substanzen machen, als wir wohl gewünscht hätten.

Der weitaus in vorwiegender Menge vorhandene Körper krystallisirt in langen, feinen, platten Nadeln, die eine Länge von oft mehr als 2 Cm. besitzen. Obwohl in Wasser leichter löslich als der zweite Körper, krystallisirt er doch eben wegen seiner überwiegenden Menge zuerst heraus, und ist noch von diesem zweiten nicht getrennt, so bedecken sich seine Nadeln bald nach dem Erscheinen mit Schuppen und Körnchen des letzteren und erhalten dadurch eine raue Oberfläche. Ist er schon ziemlich rein, so trübt sich seine wässrige Lösung zuerst milchig, dann beobachtet man plötzlich das Erscheinen feiner Spiesse in der Flüssigkeit. Mit der Vermehrung derselben klärt sich dieselbe, bis endlich die Krystallisation mit einer fast quantitativen Ausscheidung beendet ist.

Der zweite Körper ist, wie erwähnt, in viel geringerer Menge vorhanden, in Wasser für sich schwerer löslich als der erste und krystallisirt in kleinen, flimmernden Blättchen. Beide Substanzen besitzen die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ und sind also isomere Diphenole. Da sie von den bis jetzt beschriebenen sich durch ihre Eigenschaften wesentlich unterscheiden, so bezeichnen wir den in Nadeln krystallisirenden mit α -Diphenol und den in Blättchen krystallisirenden mit β -Diphenol.

α -Diphenol. Seine Krystallform und seine Löslichkeit in Wasser wurde schon angeführt. Es löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol etc. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Farbenreaction, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt. Auf Zusatz von kohlsaurem Natron tritt Entfärbung ein. Beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der jedoch nicht aus Eisenoxyd besteht. In Wasser schmilzt es schon unter 100° , für sich erhitzt aber ganz scharf bei 123° . Es krystallisirt wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C	77.42	77.51
H	5.37	5.48.

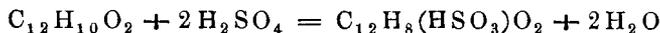
Zur Bestätigung der Formel wurde die Dampfdichte des Körpers nach der Methode von V. Meyer im Schwefeldampfe ausgeführt.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
D	6.44	6.40

Bei der Destillation über Zinkstaub liefert der Körper eine besonders reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Proc.). Das Diphenyl wurde an allen äusseren Eigenschaften, Krystallform, Geruch und Schmelzpunkt, der genau bei 70.5° lag, erkannt.

Mit Kalhydrat und Jodmethyl und mit etwas Methylalkohol in Röhren eingeschlossen und auf 130° einige Stunden lang erhitzt, lieferte er das bereits in der früheren Abhandlung erwähnte, flüssige Dianisol.

Sulfosäure. Erwärmt man α -Diphenol mit wenig mehr englischer Schwefelsäure als die Gleichung



verlangt, in der Platinschale bis eben Dämpfe von H_2SO_4 aufzutreten beginnen, und sich die Masse röthbraun färbt, so erstarrt dieselbe nach dem Abkühlen körnig-krystallinisch. Sie löst sich dann sehr leicht schon in kaltem Wasser. Eine Trennung der geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure durch Behandlung mit kohlen-saurem Blei oder Barium lässt sich in der gewöhnlichen Weise nicht ausführen, weil die gebildete Sulfosäure mit beiden Metallen fast unlösliche Salze erzeugt. Es empfiehlt sich daher, den geringen Ueberschuss der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit berechneten Mengen von Bleicarbonat abzusättigen, das Filtrat von Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Filtriren von Schwefelblei zur Syrupconsistenz zu concentriren. Im Exsiccator erstarrt dann dasselbe zu einer lichtgrau gefärbten Krystallmasse. Die Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Bei 110° zersetzt sich dieselbe unter Braunfärbung in eine firnissartige, äusserst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei 100° statt. Zur Analyse wurde die im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknete Säure verwendet.

	Berechnet für $C_{12}H_8(HSO_3)_2O_2$	Gefunden
C	41.61	41.45
H	2.89	3.37
S	18.49	17.85

Die Verbindung ist demgemäss als eine Disulfosäure anzusprechen.

Natriumsalz. Durch genaues Sättigen der Sulfosäure mit kohlen-saurem Natron erhalten, scheidet sich in Form feiner, sternförmig gruppirter Nadeln aus. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 200° verliert.

	$C_{12}H_8Na_2S_2O_8$	Gefunden
Na	11.79	11.50 11.21
	$C_{12}H_8Na_2S_2O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O	8.45	8.07

Natriumbestimmungen, die aus Krystallisationen der Mutterlauge erhalten waren, ergaben einen etwas kleineren Natriumgehalt. Dieselbe Beobachtung der Verminderung des Gehaltes an Basis wurde auch bei anderen Salzen gemacht, und es deutet dies darauf hin, dass

sich beim Concentriren der wässrigen Lösung der Salze schon ein Theil der Sulfogruppe abspaltet.

Das Kaliumsalz krystallisirt ebenfalls in Nadeln mit einem Moleküle H_2O .

Bariumsalz. Erhalten durch Fällen des Kalium- oder Natriumsalzes mit Chlorbarium, als krystallinischer Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ba	28.48	28.83

Das Krystallwasser konnte nicht genau bestimmt werden.

Dibrenzcatechin. Erhitzt man das Kaliumsalz der vorbeschriebenen Disulfosäure mit überschüssigem Aetzkali, so wird nach einiger Zeit die Schmelze gelb und entwickelt beim Ansäuern reichlich schweflige Säure. Aether entzieht dann der Schmelze das gebildete Produkt, das nach dem Verjagen des Aethers in Wasser aufgenommen und im Vacuum zur Krystallisation gebracht wurde. Man erhält so eine bräunliche Krystallmasse, die aus feinen, verfilzten Nadelchen besteht, aber geringe Mengen eines die Krystallation hindernden Körpers enthalten muss, da sie nicht ganz fest wird. Die Substanz ist ungemein luftempfindlich und zersetzlich, und alle Versuche, sie vollkommen rein und farblos für die Analyse herzustellen, scheiterten. Es waren daher von letzterer auch nur annähernde Zahlen zu erwarten.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$	Gefunden
C	66.06	67.68
H	4.59	4.79

Nur durch Sublimation im Wasserstoffstrom liess sich ein kleiner Theil des Körpers als farbloser, krystallinischer Anflug gewinnen, die Hauptmasse wird aber auch hierbei zersetzt und hinterbleibt als schwarzbraun gefärbter Syrup. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 84° . Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkelblau, bei weiterem Zusatz violett, und endlich roth wird. Diese Reaction ist genau dieselbe, welche Brenzcatechin zeigt, nur ist die erste Grünfärbung heller. Wir haben deshalb für die Substanz den Namen Dibrenzcatechin gewählt, um an ihre Formel und die analogen Farbenercheinungen zu erinnern. Das nicht sublimirte Produkt, wie es zur Analyse verwendet wurde, zeigte dieselben Färbungen mit Eisenchlorid und Sodalösung, nur hatte das Grün einen Stich ins Bräunliche. Die Reaction ist äusserst empfindlich, und verschwindende Spuren können dieselbe noch hervorrufen, namentlich intensiv sind die blauen und violetten Nuancen.

β -Diphenol. In reinem Zustande stellt es kleine, flimmernde Blättchen dar. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich ohne darin früher zu schmelzen wie das α -Diphenol. Die wässrige Lösung

giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich ganz gleich dem α -Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte es ebenfalls reichlich Diphenyl, dass an seinen Eigenschaften und Schmelzpunkt sicher erkannt wurde. Es schmilzt bei 190° , ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C	77.42	77.42
H	5.37	5.53.

Die Dampfdichte, in Schwefeldampf ausgeführt, ergab die Dichte 6.39 statt der berechneten 6.44.

Auf gleiche Weise wie beim α -Diphenol wurde auch aus dem β -Diphenol ein Dianisol dargestellt. Dasselbe erstarrte nach dem Destilliren in kurzer Zeit krystallinisch. Unter dem Mikroskope waren deutlich Oktaëder zu erkennen. Der Siedepunkt konnte, weil zum Versuche zu geringe Mengen von Substanz verwendet wurden, nicht bestimmt werden. Dasselbe wurde vornehmlich deshalb dargestellt, um die Bildung des in der früheren Abhandlung erwähnten krystallisirten Dianisols zu erklären, was hiermit auf befriedigende Weise geschehen ist.

Da das β -Diphenol, wie schon angeführt wurde, in viel geringerer Menge als die α -Verbindung gebildet wird, und die vollkommene Reindarstellung desselben viel schwieriger ist, so fehlte es uns an Material, um daraus weitere Derivate in genügender Menge zu gewinnen.

Beide Diphenole erzeugen, wie uns qualitative Versuche gelehrt haben, eine Anzahl interessanter Abkömmlinge, die aber erst dann einem genauen Studium unterzogen werden können, wenn eine zweckmässige Trennungsmethode dieser Isomeren gefunden werden wird.

Der Eingang mit (A) bezeichnete Rückstand wurde nach Entfernung des Thermometers für sich destillirt, und nach dem Auskühlen als dunkelgelbe colophoniumartige Masse erhalten, während in der Retorte etwas Kohle zurückblieb. Durch wiederholtes Auskochen des Destillats mit Wasser wurden noch gewisse Mengen der beschriebenen Diphenole und zwar vornehmlich β -Diphenol erhalten. Der auf diese Art erschöpfte Rückstand, dunkelbraun von Farbe, schien in dieser Form nicht tauglich zur weiteren Untersuchung. Er wurde deshalb mit Zinkstaub gemengt und im Wasserstoffstrome destillirt, um zu erfahren, ob er noch Diphenol oder vielleicht ein höher condensirtes Produkt enthalte. Es war nämlich zu erwarten, dass die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe sich leichter würden von einander trennen lassen. Das Reactionsprodukt stellt eine gelblich-braune, halb feste Masse dar, die deutlich nach Diphenyl riecht. —

Durch wochenlanges Erwärmen im Wasserbade unter Darüberleiten von trockenem Wasserstoff konnte daraus eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenyl gewonnen werden, das in den bekannten irisirenden Blättchen absublimirte. Der Rückstand war dunkel gefärbt und lieferte, für sich destillirt, wobei er bei ausnehmend hoher Temperatur überging, ein gelbliches Oel, dass sofort nach dem Auskühlen krystallinisch erstarrte, aber etwas weich blieb. In starkem Alkohol löst sich der Körper beim Kochen fast ganz und das Filtrat erfüllt sich bald mit weissen, krystallinischen Flocken, die nach dem Erkalten gesammelt und umkrystallisirt wurden. Sie stellen nach dem Trocknen ein weisses, lockeres Pulver dar, das unter dem Mikroskope Blättchen zeigt, die häufig aneinander gereiht und sternförmig gruppirt waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 206° . Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}$
C	93.54	93.91
H	5.76	6.08.

Die Dampfdichte im Schwefeldampfe nach V. Meyer ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}$
D	7.70	7.94.

Demnach ist der Körper unzweifelhaft ein Diphenylbenzol und zwar, nach seinem Schmelzpunkte zu schliessen, das sogenannte Paradiphenylbenzol, welches von G. Schulz¹⁾ als Nebenprodukt bei der Diphenyl Darstellung aus Benzol erhalten wurde.

Die vom genannten Kohlenwasserstoffe getrennte alkoholische Lösung gab beim Concentriren noch etwas Diphenylbenzol, gemischt mit harzigen, gelben Flocken und durch Filtration von diesen getrennt, nach vollständigem Verjagen des Alkohols einen zähflüssigen Syrup, der noch Kohlenwasserstoff enthielt, aber nach einer damit vorgenommenen Analyse auch sauerstoffhaltig war, und daher der Reduction zum Theile entgangen war. Zu weiteren Versuchen reichte seine Menge nicht aus.

Es ist nun allerdings möglich, dass das Diphenylbenzol ein secundäres, aus Diphenyl entstandenes Produkt ist, aber mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Muttersubstanz scheint es wahrscheinlich, dass dasselbe aus einem höher condensirten Phenole (Triphenol) durch Reduction gebildet wurde.

Nach der im Vorstehenden mitgetheilten Charakterisirung der beiden Diphenole sind nun von den zahlreichen möglichen Isomeren vier bekannt²⁾: 1) Das von Griess aus Tetrazodiphenyl, später

¹⁾ Ann. Chem. 174, 201.

²⁾ Griess, Jahresber. 1864, S. 435, Lincke, J. pr. Chem. (2) 8, S. 43, Engelhardt und Latschinoff, Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 259; Döbner; diese Ber. IX, S. 129.

von Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene, 2) das von Engelhardt und Latschinoff aus Diphenyldisulfosäure dargestellte, dann von Döbner genauer untersuchte und endlich 3) und 4) die von uns beschriebenen. Die Substanzen unterscheiden sich scharf durch ihre Schmelzpunkte: 1) schmilzt bei $156 - 158^{\circ}$, 2) bei $269 - 270^{\circ}$, 3) bei 123° , 4) bei 190° .

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das erste nicht reducirt, die anderen drei geben fast quantitativ Diphenyl. Die Färbungen durch Eisenchlorid, sowie das Verhalten gegen Bleizucker und Bleiessig sind für die erstgenannten nicht mitgetheilt. Was die Constitution betrifft, so kommt dem Diphenol von Griess und Linke wohl sicher die Parastellung zu, es kann daher als Paradiphenol bezeichnet werden. Der Körper von Engelhardt und Latschinoff und Döbner enthält nach den Untersuchungen des Letzteren die beiden Hydroxyle in einem Benzolkerne. Für diesen scheint der Name Diphenol, der zuerst von dem Einen von uns gebraucht wurde, nicht passend, insofern er ausdrücken soll, dass zwei Phenolmoleküle unter Verlust von H_2 sich zu einem Molekül vereinigt haben.

α - und β -Diphenol könnten vielleicht als Ortho- respective Meta-Diphenol bezeichnet werden, insofern durch die bei ihrer Entstehung gleichzeitig mitgebildeten Säuren (Salicylsäure in überwiegender, Oxybenzoësäure in geringerer Menge, während Paraoxybenzoësäure nie beobachtet wurde) ein Anhaltspunkt für die Stellung der Hydroxyle gegenüber der Verbindungsstelle gewonnen werden kann; wonach das in bei weitem grösserer Quantität auftretende α -Diphenol als Ortho-, das andere als Metaverbindung erschiene ¹⁾. Freilich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch ein Ortho-Metadiphenol entsteht. Diese Auffassung der drei eigentlichen Diphenole ist allerdings abhängig von der Annahme der Erklärung ihrer Bildungsweise. Es lässt sich nicht läugnen, dass der Mechanismus der Reaction in allen drei Fällen viele Aehnlichkeiten zeigt, indem beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat die Auslösung von Wasserstoff an der Ortho- und Metastelle, beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure die Auslösung von HSO_3 an der Parastelle erfolgt, und in allen Fällen dann zwei solche Phenolreste sich mit einander zu Diphenolen vereinigen. Diese von dem Einen von uns gegebene Erklärung hat auch Lincke (l. c.) fast wörtlich acceptirt.

Wien, I. Chem. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ In der früheren Abhandlung wurde nach den damaligen Anschauungen Ortho statt Meta und umgekehrt gebraucht.