

waren, geht nach dem Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom oder in chlorsaurem Kali in ein selbst mit dem blossen Auge deutlich wahrnehmbares Blau über.

64. G. Schultz: Ueber die Constitution des Phenanthrens.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einem Jahre¹⁾ machte ich die Mittheilung, dass die von Griess aus Metanitrobenzoësäure dargestellte, sogenannte Diamidodiphensäure in der That diesen Namen verdient, da es mir gelungen war, dieselbe in Diphensäure überzuführen. Ich zeigte, dass die Amidosäure durch Behandeln mit salpetriger Säure und darauf folgendes Kochen mit Jodwasserstoffsäure eine Dijoddiphensäure liefert, welche letztere durch Reduction mit Natriumamalgam in Diphensäure übergeht. Es war mir jedoch nicht gelungen, die so erhaltene Diphensäure in vollständig reinem Zustande darzustellen, weil ihr hartnäckig harzige Produkte anhafteten, die auch bei oft wiederholtem Umkrystallisiren nicht zu entfernen waren. (Ein analoger Fall liegt ja bekanntlich bei der Gewinnung von Benzoësäure aus Chlorsalzsäure vor.) Beweisend schien mir aber auch für die Anwesenheit von Diphensäure das Verhalten der von mir erhaltenen jodfreien Säure bei der Destillation mit Kalk, da hierbei Diphenylketon gebildet wurde.

Nach den Untersuchungen von Fittig und Gebhard²⁾ liefert nun aber auch die Isodiphensäure bei derselben Reaction Diphenylketon, und es schien zweifelhaft, ob das von mir mit Natriumamalgam aus Dijoddiphensäure dargestellte Reductionsprodukt wirklich Diphensäure oder eine isomere Säure sei.

Ich habe daher meine Versuche wiederholt und dabei folgende Resultate erhalten.

Wird das aus Dijoddiphensäure und Natriumamalgam, Wasser und etwas Essigsäure erhaltene, harzige Reactionsprodukt in Essigsäureanhydrid gelöst, so krystallisiren bei längerem Stehen glänzende, farblose Blättchen von Diphensäureanhydrid heraus, welche beim Kochen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure reine Diphensäure liefern. Der Schmelzpunkt der letzteren wurde bei 228—229° gefunden, und änderte sich derselbe nicht bei weiterem Umkrystallisiren. Bei derselben Temperatur schmilzt nun aber auch die reine, aus Phenanthrenchinon dargestellte Diphensäure und nicht bei 226°, wie in der vorigen Publication erwähnt ist.

¹⁾ Diese Berichte XI, 215.

²⁾ Annalen der Chemie 193, 158.

Hiermit ist also der Beweis geliefert, dass die von Griess aus Metanitrobenzoësäure dargestellte Diamidodiphenyldicarbonsäure Dimetaamidodiphensäure ist.

Nun erhielt R. Struve¹⁾ bei der Reduction von Dinitrodiphensäure aus Dinitrophenanthrenchinon mit Zinn und Salzsäure eine Diamidodiphensäure, welche er für verschieden von der Säure aus Metanitrobenzoësäure hielt, weil die von ihm dargestellte Verbindung amorph ist, den Schmelzpunkt 250—251° (uncorr.) zeigt und bei der Destillation ihrer salzsauren Verbindung mit Natronkalk ein bei 155 bis 157° schmelzendes Diamidodiphenyl liefert, während die Griesssche Diamidodiphensäure sich in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet, die theilweise schon gegen 170° schmelzen und hierbei in eine neue Amidosäure (nach Griess) übergehen, und bei der Destillation ihres Bariumsalzes mit Aetzbaryt in Benzidin übergeführt wird.

Ich habe nun gefunden, dass die von Struve erhaltene Säure vollständig mit der von Griess dargestellten übereinstimmt.

Es zeigt jede der beiden Diamidodiphensäuren folgendes Verhalten.

1) Beim Versetzen der concentrirten, beim längeren Kochen oder heftigen Schütteln der verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes mit Essigsäure wird die Säure als amorphes, weisses, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pulver abgeschieden. Wird jedoch die verdünnte, heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit Essigsäure angesäuert und der Ruhe überlassen, so krystallisirt nach mehrtägigem Stehen die Säure in kurzen, concentrisch gruppirten Nadeln aus.

2) Die Säure zeigt beim Erhitzen bis gegen 170° eine theilweise Schmelzung, ist jedoch bei 270° noch nicht vollständig geschmolzen. Struve hat in seiner Publication offenbar bei der Angabe des Schmelzpunktes 250—251° die Diamidodiphensäure mit der von ihm kurz vorher beschriebenen Dinitrodiphensäure, deren Schmelzpunkt er nicht erwähnt, verwechselt. Dinitrodiphensäure schmilzt aber nach Hummel²⁾ bei 248—249°, nach meinen Beobachtungen bei 253°.

3) Wird die mit salpetriger Säure aus der Amidosäure dargestellte Tetrazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure gekocht, so entsteht die bei 262° schmelzende Dijoddiphensäure.

| | Berechnet | Gefunden |
|-----|------------|------------|
| Jod | 51.41 pCt. | 51.19 pCt. |

4) Bei der Destillation der Säure mit gebranntem oder gelöschtem Kalk, des Barium- oder Kalksalzes mit oder ohne Baryt oder Kalk, der Salzsäureverbindung mit Natronkalk entsteht Benzidin,

¹⁾ Diese Berichte X, 75.

²⁾ Annalen der Chemie 193, 131.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|------------|------------|
| C | 78.28 pCt. | 78.26 pCt. |
| H | 6.55 - | 6.52 - |

und eine bei 157° schmelzende Base. Letztere ist nicht, wie Struve annimmt, ein Diamidodiphenyl, sondern Diamidofluoren¹⁾.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|------------|------------|
| C | 79.59 pCt. | 79.45 pCt. |
| H | 6.12 - | 6.44 - |

Mit salpetriger Säure entsteht Fluoren.

Hiermit hoffe ich nun bewiesen zu haben, dass Diamidodiphensäure aus Diphensäure (aus Dinitrodiphensäure) mit der aus Metanitrobenzoesäure identisch ist.

Da nun aber beim Erhitzen derselben mit Kalk etc. unter Abspaltung von Kohlensäure Benzidin entsteht, und letzteres Diparamidodiphenyl ist, so folgt, dass die Diamidodiphensäure Diparamidodiorthocarboxyldiphenyl und dass das Phenanthren Diorthodiphenylenacetylen ist.

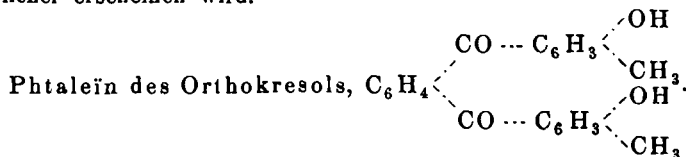
Ausführliche Mittheilungen über die vorstehenden Versuche werden theilweise nächstens in den Annalen der Chemie veröffentlicht werden.

Strassburg i. E., den 31. Januar 1879.

65. Georg Fraude: Ueber das Phtalein des Orthokresols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem sind die Resultate einer Arbeit über die Phtaleinverbindungen des Orthokresols kurz zusammengestellt, welche im Anschluss an die Baeyer'schen Untersuchungen über die Phtaleine unternommen worden ist, und demnächst in Liebig's Annalen ausführlicher erscheinen wird.



Das zu den Versuchen dienende Orthokresol wurde gewonnen aus einem aus der Weiler'schen Fabrik stammenden, ziemlich reinen Orthotoluidin, welches nochmals dem Bindschädler'schen Reinigungsverfahren unterworfen wurde. Aus $3\frac{1}{2}$ kg Rohmaterial wurden circa 1300 g reines Orthokresol erhalten.

Zur Darstellung des Phtaleins werden 2 Th. Kresol, 3 Th. Phtalsäureanhydrid, 2 Th. Zinntetrachlorid 8–10 Stunden auf 120° erhitzt.

¹⁾ Ueber diese Base werden in kurzer Zeit nähere Angaben gemacht werden.