

von Benzidin fällt ein brauner, beim Anzünden verpuffender Niederschlag, der auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzidin entsteht und eine dem Diazoamidobenzol analoge Verbindung der Diphenylreihe ist. Eine alkalische Lösung von Phenol erzeugt einen auf Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken ausfallenden Farbstoff, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Alkalien ist und Seide schön ächt gelb färbt.

Wird aus dem Nitrat des Tetrazodiphenyls aus Benzidin das Sulfat dargestellt und die Lösung des letzteren mit Wasser gekocht, so entsteht das von Griess auf dieselbe Weise, und von Engelhardt und Latschinoff und später von O. Döbner aus Diphenyldisulfosäure erhaltene Diphenol (Schmelzpunkt  $272^{\circ}$ ), hingegen liefert das  $\delta$ -Diamidodiphenylsulfat beim Behandeln mit salpetriger Säure und Versetzen mit Alkohol und Aether ein braunes Oel (die wässrige Lösung der Tetrazoverbindung), welches beim Kochen mit Wasser in das von E. Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene Diphenol (Schmelzpunkt  $161^{\circ}$ ) verwandelt wird.

Die von uns angestellten Untersuchungen über diese aus den beiden Basen erhaltenen Dioxydiphenyle sind in der hierauf folgenden Mittheilung (über Diphenole) niedergelegt; die vorliegende Mittheilung sollte nur von Neuem den Beweis liefern, dass bei der Behandlung von Hydrazobenzol mit Salzsäure neben dem Benzidin und Anilin noch eine andere, isomere Base gebildet wird.

Strassburg i. E., den 12. März 1879.

### 130. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Diphenole.

(Eingegangen am 14. März.)

P. Griess <sup>1)</sup> erhielt beim Kochen von Tetrazodiphenylnitrat aus Benzidin neben einer braunen, in Alkohol unlöslichen Substanz einen in weissen Nadelchen oder Schuppen krystallisirenden Körper, der in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit Phenol hatte, und den er als Diphenylalkohol  $C_{12}H_8(OH)_2$  bezeichnete. Er gab von ihm an, dass er wenig in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol löslich, schmelzbar und unzersetzt zu verflüchtigen sei.

Einen Körper von der gleichen Zusammensetzung stellten einige Zeit darauf (1871) Engelhardt und Latschinoff <sup>2)</sup> durch Schmelzen der Diphenyldisulfosäure mit Aetzkali dar, unterliessen es jedoch die Eigenschaften des von ihnen erhaltenen Produktes näher anzugeben. Einige Jahre später (1873) wurde von E. Lincke <sup>3)</sup> durch Schmelzen

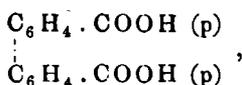
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 101, 92.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI. 194.

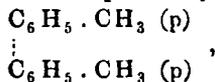
<sup>3)</sup> J. pr. Chem. N. F. 48.

von phenolparasulfosaurem Kalium mit Aetzkali oder besser Aetznatron eine Substanz von der Zusammensetzung eines Dioxydiphenyls gewonnen, die den Schmelzpunkt 156—158° zeigt, und die der Entdecker identisch mit der von Griess erhaltenen ansah.

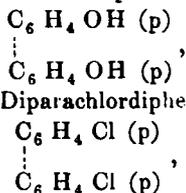
Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Diphenyl sprach nun der eine von uns <sup>1)</sup> (1874) die Vermuthung aus, dass das von Engelhardt und Latschinoff dargestellte Diphenol identisch sein müsse mit dem Diparaoxydiphenyl aus Benzidin, weil die Diphenyldisulfosäure nach O. Döbner <sup>2)</sup> eine Diphenyldicarbonsäure lieferte, welche ein der Terephtalsäure analoges Verhalten zeigte. In der That gelang es auch O. Döbner <sup>3)</sup> einige Zeit darauf (1876) nachzuweisen, dass die aus Diphenyldisulfosäure erhaltene Dicarbonsäure eine Diparadiphenylcarbon säure,



ist, da sie durch Oxydation des Diparaditolyls,



entsteht. In einer früheren Mittheilung <sup>4)</sup> hatte er aber bezüglich des aus derselben Diphenyldisulfosäure durch Schmelzen mit Kali erhaltenen Diphenols Resultate veröffentlicht, nach welchen dasselbe als vollständig verschieden von dem aus Benzidin angesehen werden müsste. Er fand den Schmelzpunkt seines Diphenols bei 269—270°, während Lincke, das Diphenol aus Phenolparasulfosäure mit dem aus Benzidin identificirend, für das letztere den Schmelzpunkt 156—158° annahm. Ferner beobachtete er, dass sein Diphenol durch Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt würde, während Lincke kein Diphenyl gewann. Endlich erhielt Döbner bei der Destillation seines Dioxydiphenyls mit Fünffachchlorphosphor ein bei 179° schmelzendes Dichlordiphenyl, während das Diparaoxydiphenyl,



das bei 148° schmelzende Diparachlordiphenyl,

hätte ergeben müssen. Da nun durch Oxydation dieses vermeintlichen Dichlordiphenyls vom Schmp. 179° die bei 201° schmelzende Dichlor-

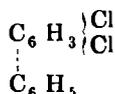
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 174, 228. Anm.

<sup>2)</sup> Ibidem 172, 112.

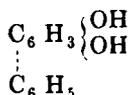
<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 271.

<sup>4)</sup> Ebendasselbst IX, 129.

benzoësäure entstand, so kam er zu dem Schluss, dass diesem Körper die Constitution



und demnach dem aus Diphenyldisulfosäure entstehenden Diphenol die Formel



zukommen müsse.

Im Laufe des vorigen Jahres wurden nun von L. Barth und J. Schreder<sup>1)</sup> zwei neue Diphenole ( $\alpha$  und  $\beta$ ) durch Schmelzen von Phenol mit Kali dargestellt und näher untersucht.

Endlich erhielten wir<sup>2)</sup> in demselben Jahre beim Behandeln des  $\delta$ -Diamidodiphenyls mit salpetriger Säure noch eine dritte, bei 156 bis 158° schmelzende, isomere Verbindung.

Um in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen, haben wir nun die früheren Versuche des Einen von uns wieder aufgenommen und sind, wie wir gleich näher zeigen werden, zu dem Resultate gekommen, dass ausser den von Barth und Schreder erhaltenen Körpern nur noch zwei Dioxydiphenyle bis jetzt existiren, die wir als  $\gamma$ - und  $\delta$ -Diphenol bezeichnen wollen und zwar entsteht

1) das  $\gamma$ -Diphenol (Schmp. 272°) entweder bei der Behandlung von Benzidin mit salpetriger Säure (Griess) oder beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat (Engelhardt und Latschinoff) oder bei der Destillation von Dioxyphenylbenzoësäure mit Kalk (H. Schmidt und G. Schultz);

2) das  $\delta$ -Diphenol (Schmp. 161°) entweder bei der Behandlung von  $\gamma$ -Diamidodiphenyl mit salpetriger Säure (H. Schmidt und G. Schultz) oder beim Schmelzen von phenolparasulfosaurem Alkali mit Aetzkali oder Aetznatron.

#### $\gamma$ -Diphenol.

Wird die Lösung eines Benzidinsalzes mit einer Auflösung der berechneten Mengen Kaliumnitrit versetzt und erwärmt oder die wässrige Lösung von schwefelsaurem Tetrazodiphenyl aus Benzidin gekocht, so scheidet sich bald unter Stickstoffentwicklung ein bräunlich gelbes, kaum krystallinisches Pulver ab, welches zum grössten Theil aus Diparaoxydiphenyl besteht. Durch Behandeln mit Alkohol und nachherige Destillation kann es leicht von den braunen, stickstoff-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1332.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 1754.

haltigen Nebenprodukten befreit werden. In reinem Zustande bildet es weisse, glänzende Blättchen oder büschelförmig gruppirte Nadeln, die schwer in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Von Alkalien wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Erwärmen beginnt es sich gegen  $250^{\circ}$  zu bräunen, schmilzt bei  $272^{\circ}$  und geräth erst noch über  $360^{\circ}$  ins Sieden.

Wird es in reine conc. Schwefelsäure eingetragen, so färbt sich letztere kaum merklich grün, es genügt jedoch eine Spur Untersalpetersäuredampf, um eine schön blaue Färbung hervorzurufen, letztere entsteht sofort, wenn man sich an Stelle der reinen der rohen Schwefelsäure bedient. Eisenchlorid bringt in der kalten, wässrigen Lösung keine Reaction hervor, beim Erwärmen entsteht ein brauner Niederschlag. Chlorkalklösung färbt das Diphenol sehr schön violett, die Färbung ist jedoch sehr vergänglich, indem schon bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, ein weisses Substitutionsprodukt gebildet wird. Eine Analyse des Diphenols aus Benzidin ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.53
H	5.38	5.69.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde es in die bei  $159$  bis  $160^{\circ}$  schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Diacetylverbindung übergeführt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	71.46
H	5.18	5.51.

Diese wurde von reiner conc. Schwefelsäure mit kaum wahrnehmbarer Farbe gelöst, rohe wurde schön blau gefärbt. Von Alkalien wurde sie leicht gelöst und in das Diphenol übergeführt.

Zum Vergleich haben wir nun das Diphenol aus der Disulfosäure des Diphenyls dargestellt (50 g Diphenyl gaben 95 g reines, diphenyldisulfosaures Kalium; 85 g des Kalisalzes lieferten 24 g Diphenyl) und mit dem aus Benzidin verglichen.

Wir haben keinen Unterschied zwischen beiden entdecken können.

Die aus der Disulfosäure bereitete Verbindung zeigte ebenfalls den Schmp.  $272^{\circ}$ , dieselbe Krystallform, dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen die andern oben angeführten Reagentien und lieferte dieselbe Acetylverbindung.

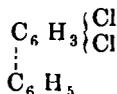
Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampfe nach der Methode von V. Meyer lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
D	6.44	6.50.

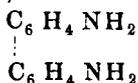
Da nach diesen Versuchen schon eine Identität der beiden Diphenole mehr als wahrscheinlich schien, so wurde es wichtig, das Verhalten derselben gegen Fünffachchlorphosphor genau zu unter-

suchen, um den Grund für die mit den von Döbner beobachteten, widersprechenden Thatsachen zu erforschen.

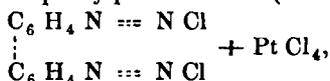
Wie schon oben erwähnt, erhielt O. Döbner bei dieser Reaction ein bei 179° schmelzendes Dichlordiphenyl, dem nach einem Oxydationsversuche die unsymmetrische Formel



zugeschrieben werden musste, aus dem Diphenol aus Benzidin,



muss aber der Theorie nach ein symmetrisches Dichlordiphenyl entstehen und zwar dasselbe, welches von Griess durch Destillation des salzsauren Tetrazodiphenylplatinchlorids (aus Benzidin),



mit Soda erhalten wurde. Griess beschrieb dieses Diphenyl, das also als Diparachlordiphenyl aufgefasst werden müsste, als in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche, bei 148° schmelzende Nadeln. Vor nicht langer Zeit erhielt auch Kramers<sup>1)</sup> dasselbe Chlorid bei der directen Einwirkung von Chlor auf Diphenyl in Gegenwart von Antimonchlorid oder beim Durchleiten von Chlorbenzol durch eine glühende Röhre und fügte den Griess'schen Angaben noch die des Siedepunktes (315°) hinzu.

Obwohl wir nun keinen Grund hatten, die Angaben von Griess oder Kramers in irgend einer Weise in Zweifel zu ziehen, so haben wir uns doch genöthigt gesehen ihre Versuche zu wiederholen und können dieselben vollkommen bestätigen. Zu den Griess'schen Beobachtungen haben wir Nichts hinzuzufügen. An Stelle von Antimonchlorid setzten wir dem Diphenyl eine kleine Menge Jod zu und leiteten so lange trocknes Chlor auf dasselbe, bis es etwas mehr als um das berechnete Gewicht zugenommen hatte. Das durch Destillation, Abpressen von öligen Beimengungen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene Dichlordiphenyl schmolz bei 148°, ging bei 315—319° (Thermometerfaden bis 230° im Dampf) unzersetzt über und lieferte bei der Oxydation die bei 237° schmelzende Parachlorbenzoësäure.

Von rauchender Salpetersäure wurde es beim Erwärmen leicht gelöst und hierbei fast vollkommen in ein Dinitrodichlordiphenyl übergeführt, das schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel in kleinen Nadeln,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 189, 135

aus letzterem in langen, prismatischen, durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Krystallen; die bei  $140^{\circ}$  schmelzen, krystallisirte. Bei der krystallographischen Untersuchung derselben ergab sich, dass die Prismenzone aus drei parallelen Flächenpaaren besteht, deren Messung die Winkel  $67^{\circ} 56'$ ,  $36^{\circ} 2'$  und  $76^{\circ} 8'$  ergab. Die Endflächen waren nicht messbar.

Eine Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Berechnet	Gefunden
C	46.00	45.86
H	1.91	2.20.

Durch diese Versuche war somit von Neuem festgestellt, dass das bei  $148^{\circ}$  schmelzende Dichlordiphenyl die dem Benzidin entsprechende Verbindung sei.

Bei der Behandlung des Diphenols aus Benzidin als auch aus der Diphenyldisulfosäure mit der berechneten Menge Fünffachchlorphosphor entstand nun ein Destillationsprodukt, welches nicht allein aus dem von Döbner beobachteten, bei  $179^{\circ}$  schmelzenden, chlorhaltigen Körper bestand. Es war vielmehr eine ganze Anzahl von Substanzen hierbei gebildet worden, von denen wir trotz wiederholten Umkrystallisirens und Destillirens nur drei in reinem Zustande isoliren konnten. Es waren dieses

- 1) eine in Alkalien lösliche, chlorhaltige, bei  $126^{\circ}$  schmelzende Substanz, wohl ein gechlortes Diphenol,
- 2) das oben besprochene, bei  $148^{\circ}$  schmelzende Diparachlordiphenyl und
- 3) den schon von Döbner erhaltenen, bei  $179^{\circ}$  schmelzenden Körper.

Das bei  $148^{\circ}$  schmelzende Dichlordiphenyl lieferte nun beim Behandeln mit conc. Salpetersäure dasselbe oben erwähnte Dinitrodichlordiphenyl vom Schmelzpunkte  $140^{\circ}$  und von derselben Krystallform, wie durch Messungen festgestellt wurde.

Das bei  $179^{\circ}$  schmelzende Chlorid, welches das von Döbner gegen Lösungsmittel angegebene Verhalten zeigte, sublimirte in langen, seidenglänzenden Nadeln und gerieth erst bei einer Temperatur ins Sieden, die hoch über  $360^{\circ}$  lag. Es ist jedoch nicht, wie Döbner annimmt, ein Dichlordiphenyl, sondern ein Pentachlordiphenyl,  $C_{12}H_5Cl_5$ .

	Berechnet	Gefunden
Chlor	54.36	54.37.

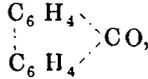
Seine Entstehung lässt sich wohl so erklären, dass zuerst aus Diphenol ein Trichlordiphenol  $C_{12}H_5(OH)_2Cl_3$  gebildet wird (vielleicht der oben erwähnte, chlorhaltige, bei  $126^{\circ}$  schmelzende Körper), welches dann bei weiterer Einwirkung des Fünffachchlorphosphors in Pentachlordiphenyl übergeführt wird. Die Bildung von Dichlorbenzo-

säure durch Oxydation einer solchen Verbindung oder des Rohproduktes bietet für die Erklärung nun keine Schwierigkeiten mehr.

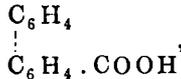
Wir glauben nun auf Grund der vorliegenden Untersuchungen berechtigt zu sein, die Identität der aus Benzidin und Diphenyldisulfosäure entstehenden Diphenole aussprechen zu dürfen.

Dasselbe Diphenol haben wir nun auch durch Destillation der Dioxyphenylbenzoësäure mit Kalk erhalten können.

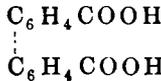
Man wird sich daran erinnern, dass Fittig und Ostermayer beim Schmelzen von Diphenylenketon,



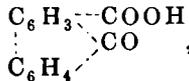
mit Aetzkali Phenylbenzoësäure,



(Orthodiphenylcarbonsäure) erhielten. Dass diese Reaction auch bei den Derivaten des Diphenylenketons gültig ist, hat vor Kurzem noch durch die Bildung von Isodiphensäure,



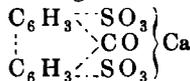
(Orthometadiphenyldicarbonsäure) aus Diphenylenketoncarbonsäure,



gezeigt werden können.

Es schien uns nun von Interesse, diese Reaction bei einer Sulfosäure des Diphenylenketons auszuführen, um festzustellen, ob die Sulfo-Gruppe vielleicht leichter durch das Aetzkali als die Ketongruppe angegriffen und ein Oxydiphenylenketon, das seiner Natur nach ein Farbstoff hätte sein dürfen (Alizarin), gebildet würde, oder ob sogleich eine Oxyphenylbenzoësäure entstände.

Beim Erhitzen von Diphenylenketon mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 250—260° entstand eine Diphenylenketondisulfosäure, deren Kalksalz zunächst dargestellt und gereinigt wurde. Aus conc. wässriger Lösung mit Alkohol gefällt, bildete es ein gelbes, amorphes Pulver, das die Zusammensetzung



besass.

	Berechnet	Gefunden
Ca	10.58	10.40 und 10.37.

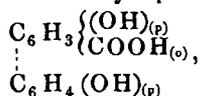
Das hieraus erhaltene Kaliumsalz wurde in schmelzendes Aetzkali eingetragen. Hierbei trat zuerst vorübergehend Rothfärbung (wahr-

scheinlich wurde das Kalisalz des Dioxydiphenylketons gebildet), die jedoch schnell verschwand, ein, dann entstand eine fast weisse Schmelze, aus der nach dem Erkalten, Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine Säure erhalten werden konnte.

Diese ist schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und krystallisirt in harten, etwas bräunlich gefärbten Krystallen, die bei 270° schmelzen. Sie besitzt die Zusammensetzung einer Dioxyphenylbenzoësäure.

	Berechnet	Gefunden
C	67.82	68.05
H	4.34	4.60.

Da sie nun bei der Destillation mit Kalk  $\gamma$ -Diphenol liefert, so würde sie als Diparaoxyorthocarboxyldiphenyl,



aufzufassen sein.

#### $\delta$ -Diphenol.

Beim Kochen von schwefelsaurem Tetrazodiphenyl aus  $\delta$ -Diamidodiphenyl erhielten wir ein bei 156—158° schmelzendes Diphenol, das bei der Destillation mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt wurde.

Bei näherer Untersuchung fanden wir nun, dass der Schmelzpunkt etwas höher liegt, nämlich bei 161°. Der Siedepunkt wurde bei 342° beobachtet. Durch eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampfe nach V. Meyer's Methode fanden wir für die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_2$  sprechende Zahlen:

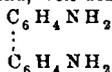
	Berechnet	Gefunden
D	6.44	6.25.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid lieferte es eine aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Blättern krystallisirende Acetylverbindung, welche bei 94° schmilzt und die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$  besitzt:

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	70.85
H	5.18	5.48.

Es schien uns nun wahrscheinlich, dass dieses Diphenol<sup>1)</sup> mit dem von E. Lincke durch Schmelzen von Phenolparasulfosäure mit Kalihydrat erhaltenen identisch sein könnte, besonders, da wir fanden,

<sup>1)</sup> Diese Bezeichnung ist zutreffend, weil dem  $\delta$ -Diamidodiphenyl die Constitution



zukommt, da es ja aus Hydrazobenzol erhalten wird. Vgl. diese Berichte XI, 1339.

dass der von uns dargestellte Körper bei einer angestellten Messung dieselbe Krystallform zeigte.

Lincke führte allerdings einige von unseren Beobachtungen abweichende Thatsachen an, indem er einmal fand, dass sein Diphenol den Schmelzpunkt  $156-158^{\circ}$  zeigte, und dann ferner bemerkt, dass dasselbe beim Leiten über erhitzten Zinkstaub kein Diphenyl liefere. Wir sahen uns daher veranlasst nach der Lincke'schen Methode das von ihm entdeckte Diphenol darzustellen und fanden nun, dass es vollständig mit dem von uns erhaltenen übereinstimmt.

Es schmolz ebenfalls nach oft wiederholtem Umkrystallisiren bei  $161^{\circ}$ , siedete bei  $345^{\circ}$  unzersetzt und lieferte mit Essigsäureanhydrid auch dieselbe, bei  $94^{\circ}$  schmelzende Acetylverbindung. Auch fanden wir, dass es durch Reduction mit Zinkstaub ziemlich leicht in Diphenyl übergeführt werden kann, wenn man bei dieser Operation eine hohe Temperatur anwendet.

Es ist somit an der Identität dieser beiden Diphenole nicht zu zweifeln.

Strassburg i./E., den 12. März 1879.

## Correspondenzen.

131. R. Gerstl, aus London, den 13. März 1879.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 6. d. M. kam Folgendes zur Mittheilung:

G. Atwood, „Quantitative Bestimmung von Quecksilber.“ Das zu bestimmende Erz wird, mit Bleiglätte gemengt, in einem Kölbchen der Destillation unterworfen, das abgetriebene Quecksilber sorgfältig aufgefangen und gewogen. Die Menge der zuzusetzenden Bleiglätte ist eine verschiedene, je nachdem man entweder eine Chlor- und Jodverbindung, oder irgend ein anderes Quecksilbersalz in Untersuchung hat. Amalgame werden in kleinen Stahlrörtchen erhitzt.

J. W. Thomas, „Ueber einige Punkte in der Analyse brennbarer Gase und Construction erforderlicher Apparate.“ Vor einiger Zeit bereits hatte der Verfasser gefunden, dass wenn Marschgas mit etwa seinem dreifachen Volum Sauerstoff gemengt und die Mischung auf 160 mm Druck verdünnt wird, die Mischung durch den electricischen Funken nicht entzündet werden kann. Er dachte diese Thatsache in der Analyse von Gasen verwerthen zu können und fügte einer Mischung von Marschgas und Wasserstoff eben nur die theoretische Menge von Sauerzu und brachte den Druck des Gemenges auf 160—170 mm herab;