

tertiären, sowie der mehrsäurigen, aromatischen Amine und an die Einführung von Phenolresten für aromatischen Kernwasserstoff (Dimethylanilin, Methyl-diphenylamin, Chinolin u. s. w.) zu denken. Analoge Metamorphosen werden vermuthlich, wenn man nicht Phenole sondern Alkohole nimmt, auch bei den Fettkörpern für sich, sowie in ihrer Gruppierung mit aromatischen Substanzen, herbeizuführen sein.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1880.

324. C. Graebe und C. Mensching: Ueber Diphensäureanhydrid.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Versuche, die im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um das Chlorid der Diphensäure darzustellen, veranlassten uns sowohl das Anhydrid wie das Chlorid dieser Säure genauer zu untersuchen. Hauptzweck unserer Arbeit ist, durch das Studium dieser Derivate Material zum Vergleich des Verhaltens der Diphensäure mit dem der Phtalsäure und deren Isomeren zu erhalten. In Bezug auf Anhydridbildung zeigt sich grosse Analogie mit der Phtalsäure selbst. Wir theilen im Folgenden kurz einige, zu einem gewissen Abschluss gekommene Resultate mit. Es ist unsere Absicht in der angedeuteten Richtung die Diphensäure ausführlich zu studiren.

Bildung und Darstellung des Diphensäureanhydrids.

Das Anhydrid der Diphensäure wurde von Anschütz ¹⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphensäure erhalten. Wir haben die Bildung desselben noch unter folgenden Bedingungen beobachtet:

1) Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Fünffachchlorphosphor auf Diphensäure hatte Hr. Lüscher im hiesigen Laboratorium statt des erwarteten Chlorids eine chlorfreie Substanz erhalten. Die Analysen derselben entsprachen aber nicht der sich zunächst ergebenden Vermuthung, dass sich das Anhydrid gebildet habe. Eine eingehendere Untersuchung zeigte uns, dass das erhaltene Destillat aus einem Gemenge von Diphensäureanhydrid und Diphenylenketon bestand. Neben der Anhydridbildung war also ein Zerfallen unter Abspalten von Kohlensäure aufgetreten. Dasselbe entspricht dem unten angegebenen Verhalten des Diphensäureanhydrids beim Erhitzen.

Bei Einwirkung von einem Molekül Phosphorchlorid auf Diphensäure destillirte nach dem gebildeten Phosphoroxychlorid gleichfalls ein Gemenge von Anhydrid und Keton.

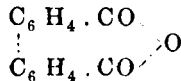
¹⁾ Diese Berichte X, 326.

2) Auch beim Destilliren der Diphensäure zeigt sich Anhydridbildung, doch entstehen gleichfalls Zersetzungsprodukte, unter denen Diphenyl nachgewiesen wurde.

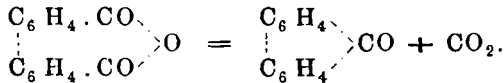
3) Am leichtesten erhält man das Anhydrid durch Behandeln der Diphensäure mit concentrirter Schwefelsäure. Es wurde so viel der letzteren hinzugegeben, dass ein dicker Brei entstand, und auf ungefähr 120° erhitzt. Nach einigen Minuten trat Lösung ein und es wurde dann die braungefärbte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen. Das Anhydrid schied sich als gelbgefärbter Körper aus. Aus Alkohol konnte er, ohne sich zu verändern, umkrystallisirt werden; doch blieb er gelblich gefärbt. Er wurde in kleinen Nadeln erhalten. Die Analyse entsprach der Formel $C_{14}H_8O_3$. Der Schmelzpunkt wurde bei 220° beobachtet (Anschütz giebt 213° an). In Wasser ist das Anhydrid unlöslich und selbst anhaltendes Kochen verändert es nicht. Alkalien lösen es leicht und aus der Flüssigkeit kann Diphensäure abgeschieden werden.

Zerfallen des Diphensäureanhydrids beim Erhitzen.

Um festzustellen, ob sich das Anhydrid von einem oder zwei Molekülen Säure herleitet, versuchten wir die Dampfdichte im Bleibade nach V. Meyer's Methode zu bestimmen. Die erhaltene Luftmenge war fast doppelt so gross, als der Formel



entspricht. Auch war die Gasentwicklung langsamer von Statten gegangen, als es sonst bei diesen Bestimmungen der Fall ist. Wir untersuchten daher die im Glasgefäss nach der Bestimmung befindliche Substanz und es zeigte sich, dass das Anhydrid in Diphenylketon verwandelt war.



Um eine sicher bestimmte Temperatur zu haben, wiederholten wir den Versuch im Schwefeldampf. Das Resultat war genau dasselbe. Das Diphensäureanhydrid ist also weniger beständig als das Phtalsäureanhydrid, welches, im Schwefeldampf erhitzt, die normale Dampfdichte ergab.

Beim Destilliren des Diphensäureanhydrids tritt gleichfalls schon eine theilweise Zersetzung ein.

Dieser leichte Uebergang von Diphensäureanhydrid in Diphenylketon spricht für die Annahme von Fittig, dass das letztere, wie das Phenanthren, eine Diorthoverbindung sei. Auch G. Schnltz¹⁾ hat sich

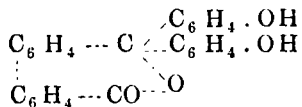
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 117.

kürzlich hierfür ausgesprochen. Immerhin haben wir uns vorgenommen zu prüfen, ob das Diphenylenketon wie das Diphenylenmethan nicht vielleicht doch ein Orthometaderivat ist und aus Ringen von sechs Kohlenstoffatomen besteht. Ist man gezwungen dieselben als Diorthoverbindungen anzusehen, so würden sie einen Ring von fünf Atomen Kohlenstoff enthalten. Es ist zweifellos von theoretischem Interesse, dass diese Frage bestimmt entschieden wird. Vielleicht ergibt unsere Arbeit weiteres Material zu ihrer Beantwortung.

Phtaleine der Diphensäure.

Zur weiteren Charakteristik der Diphensäure schien es uns wichtig, zu versuchen, ob das Anhydrid derselben eine den Baeyer'schen Phtaleinen analoge Verbindung liefert. Beim Erhitzen des Diphensäureanhydrids mit Phenol und Zinnchlorid verlief die Reaktion genau, wie sie Baeyer für das Phenolphtalein beschreibt. Es wurde ein röthlich gefärbter, krystallinischer Körper erhalten, der sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe löst.

Die Analyse gab Werthe, die mit der Formel



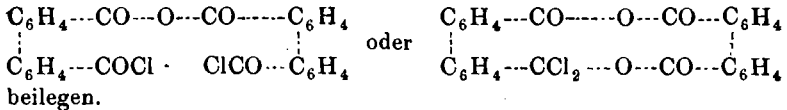
übereinstimmen. Ob dieselbe auch dem Verhalten entspricht, werden die ferneren Versuche zeigen.

Mit Resorcin wurde eine Verbindung erhalten, welche sich in Alkalien mit bräunlichgelber Farbe löst und eine dem Fluorescein ähnliche, aber sehr viel schwächere Fluorescenz zeigt. Brom liefert Substitutionsprodukte; doch erhielten wir bisher keine schön gefärbten Körper.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Diphensäureanhydrid.

Beim gelinden Erwärmen gleicher Moleküle Diphensäureanhydrid und Phosphorchlorid tritt eine heftige Reaktion ein; es geht viel Phosphoroxychlorid über. Bei stärkerem Erhitzen destillirt ein in der Vorlage erstarrender Körper. Schmelzpunktsbestimmungen zeigten, dass er aus einem Gemenge eines etwas über 120° schmelzenden Körpers und unverändertem Anhydrid bestand. Er wurde nochmals mit Phosphorchlorid destillirt und das erhaltene Produkt aus Petroleumäther krystallisirt. Der constant bei 128° schmelzende, gelblich gefärbte Körper gab Zahlen, welche der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_5$ entsprechen. Es leitet sich daher das Chlorid von einem verdoppelten Anhydrid her und spricht dies wohl dafür, dass die Formel des Anhydrids auch zu verdoppeln ist.

Dem Chlorid könnte man eine der beiden folgenden Formeln:



Mit Alkalien liefert es wieder Diphensäure. Bei Versuchen eine vollständigere Chloridbildung durch längeres Erwärmen von Diphensäureanhydrid mit einem Gemenge von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid zu erzielen, trat Verkohlung ein.

Obiges Chlorid, aus Alkohol krystallisiert, lieferte chlorfreie, in kohlensaurer Alkalien unlösliche Blättchen, welche bei 96—97° schmelzen. Aus den Analysen liess sich mit Sicherheit bisher keine Formel erhalten.

Genf.

325. J. Stenhouse und Ch. E. Groves: Vorläufige Mittheilung über einige Derivate des Orcins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns einige Halogenderivate des Orcins beschrieben, worin fünf Wasserstoffatome durch die Halogene ersetzt waren unter Bildung von Pentachlororcins, $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_2$, und Pentabromorcins, $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_2$ ¹⁾. Zuerst dachte man daran, dass zwei oder drei Halogenatome vielleicht in die Methylgruppe eingetreten wären; doch zeigte sich das Irrige dieser Anschauung, sobald als die entsprechenden Resorcinderivate untersucht wurden. Da hierbei ein Körper mit der empirischen Formel $\text{C}_5\text{HBr}_3\text{O}_2$ entstand, so wurde es wahrscheinlich, dass seine Constitution durch die Formel $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{OBr})_2$ auszudrücken sei.

Dies hielten die Herrn Liebermann und Dittler indessen für so unwahrscheinlich, dass sie die Reaktion wiederholten²⁾, doch konnten sie die zuvor aufgestellte empirische Zusammensetzung desselben nur bestätigen.

Da sie gleichwohl nicht gern zugeben wollten, dass die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe direkt durch Brom ersetzt würden und fanden, dass sich aus Pentabromorcins durch ein Molekül Brom leicht ein Körper $\text{C}_6\text{HBr}_3\text{O}_2$ bildet, den sie Tribromresochinon nannten, so betrachteten sie das Pentabromresorcins als ein Additionsprodukt von Brom zu ihrem Tribromresochinon und gaben jenem die Formel:

¹⁾ Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 163, 174.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 252.