

werden, bei welcher Temperatur sie eine goldgelbe, prachtvoll metallisch schillernde Farbe annehmen. In Wasser, Alkohol und in Essigsäure sind sie schwer löslich, in Chloroform und in Benzol unlöslich. 100 Theile destillirtes Wasser lösen bei 20° 0.060 Theile derselben. Die Löslichkeit in Salzlösungen ist viel grösser.

Obleich durch Extraktion mit Aether erhalten, sind die Hämateïnkristalle doch sehr schwer mit gelber Farbe darin auflöslich; (100 Theile Aether lösen bei 20° nur 0.013 Theile derselben.) Beim Verdunsten des Aethers gelingt es nicht, die Krystalle wieder zu erhalten; das Hämateïn scheidet sich dann als metallschimmernde Haut ab.

Es ist auffallend, dass wir durch Ausziehen des im Handel vorkommenden Campeche-Holz-Extraktes mit Aether das Hämateïn in Krystallen nicht zu erhalten vermochten.

Mit der Untersuchung der Constitution des Hämateïns, sowie mit derjenigen eines gelben, harzartigen Körpers, welcher als Nebenprodukt erhalten wird, sind wir noch beschäftigt.

Aachen, den 7. März 1881.

## 120. G. Schultz u. H. Strasser: Ueber Diphenylin und $\delta$ -Diamidodiphenyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.]  
(Eingegangen am 13. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

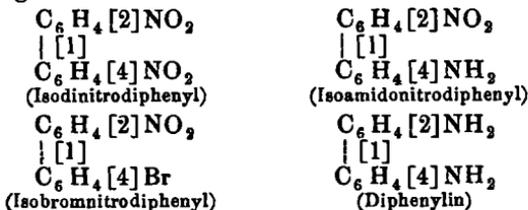
Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Diphenyl entstehen zwei isomere Dinitrodiphenyle, welche bei 233° und bei 93.5° schmelzen. Von diesen ist die Konstitution des hoch schmelzenden Körpers, welcher bei der Reduktion Benzidin liefert, schon seit längerer Zeit bekannt; es ist Diparanitrodiphenyl. Von den niedriger schmelzenden, als Isodinitrodiphenyl bezeichneten Isomeren war bisher nur festgestellt, dass eine Nitrogruppe sich zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne in der Parastellung befindet, da es bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff zunächst in Isoamidonitrodiphenyl (Schmp. 97—98°), dessen Amidogruppe die Parastellung einnimmt, übergeht. Wird nämlich die Amidogruppe des letzteren Körpers durch Brom ersetzt, so bildet sich ein bei 65° schmelzendes Bromnitrodiphenyl, welches auch — neben Parabromparanitrodiphenyl — beim Nitriren von Parabromdiphenyl entsteht.

Wir haben nun durch die folgende Untersuchung nachgewiesen, dass der zweiten Nitrogruppe in dem Isodinitrodiphenyl die Orthostellung zukommt, und dass beide Nitrogruppen sich in verschiedenen Benzolkernen befinden.

Ausserdem haben wir gezeigt, dass das aus dem Isodinitrodiphenyl entstehende Diamidodiphenyl (Diphenylin) mit dem aus dem Hydrazobenzol — neben Benzidin — gebildeten  $\delta$ -Diamidodiphenyl identisch ist.

1) Isodinitrodiphenyl ist Parannitroorthonitrodiphenyl. Wird Diphenyl in essigsaurer Lösung mit einer berechneten Menge Salpetersäure behandelt, so entsteht das bei  $113^\circ$  schmelzende Parannitrodiphenyl und ein bei  $37^\circ$  schmelzendes Isomeres. Durch Oxydation des letzteren konnten wir keine Nitrobenzoesäure erhalten, da der Körper von Oxydationsmitteln entweder nicht angegriffen oder vollständig zerstört wird. Auf diesem Wege war also die Konstitution der Substanz nicht zu ermitteln. Verwandelt man das bei  $37^\circ$  schmelzende Nitrodiphenyl jedoch in essigsaurer Lösung mit Zinn in das schon bekannte entsprechende Amidodiphenyl und ersetzt in dem letzteren die Amidogruppe durch Brom, so entsteht ein Bromdiphenyl (Siedep.  $296-298^\circ$ ), welches bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in Orthobrombenzoesäure verwandelt wird. Hieraus folgt, dass das bei  $37^\circ$  schmelzende Nitrodiphenyl Orthonitrodiphenyl ist. Da dasselbe nun mit Salpetersäure in Isodinitrodiphenyl übergeht, so ist letzteres Parannitroorthonitrodiphenyl.

2) Die beiden Nitrogruppen in dem Isodinitrodiphenyl befinden sich in verschiedenen Benzolkernen. Dieses ergibt sich daraus, dass das aus Isoamidnitrodiphenyl darstellbare Bromnitrodiphenyl (Schmp.  $65^\circ$ ) bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in Parabrombenzoesäure übergeht. Demgemäss kommen dem Isodinitrodiphenyl und den sich aus ihm ableitenden Verbindungen folgende Konstitutionsformeln zu:



3) Diphylin und  $\delta$ -Diamidodiphenyl sind identisch. Beim Kochen von Hydrazobenzol mit Mineralsäuren entsteht neben Benzidin ein Diamidodiphenyl, das als  $\delta$ -Diamidodiphenyl bezeichnet wurde. Seiner Bildung gemäss müssen die beiden Amidgruppen desselben auf beide Benzolkerne vertheilt sein. Eine genaue Vergleichung des  $\delta$ -Diamidodiphenyls mit dem Diphenylin hat nun ergeben, dass diese beiden Basen nicht isomer, sondern identisch sind. Sie besitzen denselben Schmelzpunkt, denselben Siedepunkt, liefern vollständig gleiche Salze, Acetylverbindungen und identische Diphenole. Die Identität der letzteren wurde überdies noch auf krystallographischem Wege festgestellt.

Hieraus ergibt sich, dass das  $\delta$ -Diamidodiphenyl aus der Reihe der Diphenylbasen zu streichen ist, und man bisher nur 2 Diamidodiphenyle kennt, nämlich das Benzidin ( $\alpha$ -Diamidodiphenyl) und das Diphenylin ( $\beta$ -Diamidodiphenyl). Letzteres wird in einigen Lehrbüchern auch als Isodiamidodiphenyl oder auch als Isobenzidin bezeichnet.

Gelegentlich sei hier noch erwähnt, dass wir aus den beiden bekannten Nitroamidodiphenylen auch die Nitrooxydiphenyle dargestellt und mit dem von Latschinoff aus p-Oxydiphenyl erhaltenen gleich zusammengesetzten Körper verglichen haben. Das Paranitroparaoxydiphenyl bildet bei 170° schmelzende Nadeln, das Ortho-nitroparaoxydiphenyl schmilzt bei 138°, während die von Latschinoff dargestellte isomere Substanz den Schmelzpunkt 67° besitzt.

Die Bildung des Paramidoorthoamidodiphenyls aus Hydrazobenzol mit Salzsäure zeigt nun wie die eines Tolidins aus Parazotoluol auf das Deutlichste, dass bei der Umlagerung von Hydrazokörpern die Amidogruppen nicht notwendig in die Parastellung zu der Verbindungsstelle der Benzolkerne treten müssen. Um die bei diesen Umlagerungen herrschenden Gesetze näher zu studiren, ist der Eine von uns — im Einverständnisse mit Hrn. Heumann — beschäftigt, mit Hrn. A. Müller die in Rede stehenden Reaktionen näher und vorzugsweise bei den Azotoluolen, Amidoazotoluolen und Amidoazobenzol zu verfolgen.

### 121. A. Bischoff und M. Guthzeit: Ueber $\beta$ -Methyläthylen-tricarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut d. k. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der eine<sup>1)</sup> von uns über einen Körper berichtet, der bei Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionsäureester auf die Mononatriumverbindung des Malonsäureesters entsteht und demselben den Namen eines Propenyltricarbonsäureesters beigelegt, da seine Bildung ihm die Formel



zuzuerkennen veranlasste. Das weitere Studium dieses Körpers hat uns zu neuen Verbindungen geführt, über die wir hier in Kürze berichten wollen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2161.