

Auf Chlorsilber habe ich diesmal meine Untersuchungen nicht ausgedehnt, obgleich dasselbe mir früher hochinteressante Resultate gab und namentlich Platten lieferte, deren Gelbempfindlichkeit der Blauempfindlichkeit weit überlegen war (diese Berichte VII, p. 549).

Dr. Eder hat neuerdings bei Experimenten mit gefärbten Jodchlorsilberschichten vielversprechende Resultate erhalten. (Photogr. Corresp. 1884, p. 120.)

Berlin, im Mai 1884.

301. K. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheeröl.

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Fittig und Büchner ¹⁾ isolirten im Jahre 1875 aus den zwischen 242—263° siedenden Antheilen des Steinkohlentheeröls einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 71° und dem Siedepunkt 245—250°, den sie für Diphenyl erklärten. Leider haben damals diese Herren unterlassen, eine Analyse des erhaltenen Körpers auszuführen und ihre so mehr oder weniger willkürliche Annahme dadurch zur absoluten Sicherheit zu erheben. Später ²⁾ bemerkte Reingruber in seiner Abhandlung über das Methylnaphtalin, dass es ihm allerdings gelungen sei, aus den festen Abscheidungen der entsprechenden Fraktionen Körper vom Schmelzpunkt 71° zu isoliren, dass aber bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol diese Abscheidungen sich stets als unreines Naphtalin erwiesen hatten. Durch die Erfahrungen Reingruber's konnte das Vorkommen des Diphenyls im Theeröl in Frage gestellt erscheinen und aus diesem Grunde halte ich es nicht für überflüssig, meine Erfahrungen darüber kurz mitzuthellen.

Durch sorgfältiges Fraktioniren der zwischen 200—300° siedenden Antheile des Steinkohlentheeröls, selbstredend nach vorhergehender Entfernung der Phenole, Amine u. s. w., gelang es mir, ein wesentlich zwischen 245—255° siedendes Oel zu erhalten. Beim Abkühlen auf —15° erstarrte es; nach dem Absaugen der anhaftenden Flüssigkeit und Auspressen des Rückstandes fand ich, dass derselbe wesentlich aus β -Methylnaphtalin bestand. War im Theeröl wirklich Diphenyl vorhanden, so musste es in so geringer Menge vorkommen, dass es von den bei nahe liegenden Temperaturen siedenden Oelen in Lösung gehalten wurde. Diese Oele bestehen im wesentlichen aus Mono- und

¹⁾ Diese Berichte VIII, 22.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 167.

Dimethylnaphtalin. Da das Naphtalin und seine Homologen beim Schütteln mit Schwefelsäure mit Leichtigkeit in Sulfosäuren übergehen, so schien mir der Versuch nicht unlohnend, die erwähnte Fraktion mit circa 75 Vol.-pCt. Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 40–50° zu behandeln. Meine Erwartungen bestätigten sich vollkommen: die Oele gingen in Form von Sulfosäuren in Lösung und der noch flüssige Rückstand zeigte den charakteristischen Geruch des Diphenyls, das durch Abkühlen, Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden konnte. Später fand ich, dass auch die von 242–245° übergehende Fraktion noch Diphenyl enthielt. Nach gründlicher Behandlung mit Schwefelsäure erstarrte das rückbleibende Oel schon in der Wärme, und ein einfaches Abpressen genügte, um den Schmelzpunkt des Produktes auf 68° zu bringen. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte mir das Diphenyl analysenrein.

Im offenen Rohr verbrannt, gaben 0.2317 g Substanz:

$$\text{CO}_2 = 0.7958 \text{ g}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0.1373 \text{ g}$$

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$
C	93.66	93.51 pCt.
H	6.56	6.49 "

wodurch das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheeröl erwiesen ist.

Falls Fittig und Büchner wirklich Diphenyl in Händen hatten, ist zu vermuthen, dass diese Herren ein Theeröl verarbeiteten, das aus einem besonders diphenylreichen, vielleicht bei sehr hoher Temperatur entstandenen Theer gewonnen war.

Auch die Homologen des Diphenyls scheinen in geringer Menge im Theer vorhanden zu sein. Bis jetzt ist es mir zwar noch nicht gelungen das bei 121° schmelzende *p*-Ditolyl zu isoliren, doch erhielt ich ein bei 267° (uncorr.) siedendes Oel, das den charakteristischen Geruch der Diphenylverbindungen hat und vermuthlich ein Methyl-diphenyl ist. Ueber diesen Körper hoffe ich bald näheres mittheilen zu können.

Mannheim, den 11. Mai 1884.