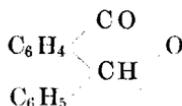


Beim Erwärmen verliert die Benzhydroldicarbonssäure ein Molekül Wasser und ein Molekül Kohlensäure und geht in das von Rotering zuerst erhaltene bei 115° schmelzende Phenylphtalid:



über.

Die Benzhydroldicarbonssäure besitzt daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Wirft man sie in einer Capillarröhre in ein auf 80° bis 90° erwärmtes Bad, so schmilzt sie, doch tritt sofort Zersetzung ein. Erwärmt man sie sehr allmählich, so ist, ehe das Schmelzen eintritt, schon ein Theil verwandelt und der Schmelzpunkt steigt. Hat man längere Zeit auf 100° erhitzt, so schmilzt das Product bei 115° und ist die Umwandlung in Phenylphtalid alsdann vollständig eingetreten. Für dieses wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C 80.06	80.25 pCt.
H 4.76	4.82 »

Durch Oxydation wurde es in die Orthobenzoylbenzoësäure verwandelt.

### 366. T. Carnelley und J. Dunn: Ueber die Einwirkung von erhitztem Kupfer auf ein Gemisch der Dämpfe von Phenol und Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist allgemein bekannt, dass sich Methan bildet, wenn man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer leitet. Es erschien möglich, dass Diphenylmethan in ähnlicher Weise entstehen könnte beim Leiten von Phenol und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer, und zwar nach folgender Gleichung:



Der Versuch zeigte jedoch, dass die Hauptmenge des Phenols unverändert überging, und dass die Zersetzung, welche stattfand, nicht zur Bildung von Diphenylmethan, sondern zu einer neuen Substanz führte, welche mit dem schon bekannten Diphenylenketon isomer ist. Bei unseren Versuchen wurden die durch die obige Gleichung geforderten Mengen von Phenol und Schwefelkohlenstoff in einander ge-

löst und die Mischung tropfenweise aus einem Tropftrichter über Kupferschnitzel geleitet, welche sich in einer eisernen Röhre befanden, die in einem Erlenmeyer'schen Verbrennungsofen so stark als möglich erhitzt wurden. Das so gewonnene Product wurde alsdann fractionirt. Die erhaltenen Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich, und zwar sind sie auf 1000 g der durch die heisse Röhre geleiteten Mischung berechnet:

Nummer des Versuchs	In 1 Stunde durchgeleitet g	Zusammensetzung der durch die Röhre geleiteten Mischung			Product vor der Fractionirung	Gewicht der Fractionen				
		CS <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Summe		bis 100 <sup>o</sup>	100 bis 184 <sup>o</sup>	184 bis 235 <sup>o</sup>	235 bis 350 <sup>o</sup>	oberhalb 350 <sup>o</sup>
I.	17	290	710	1000	601	44.7	497	26.1	9.8	22.2
II.	17				610	45.8	498	28.6	10.0	25.2
III.	27				695	21.1	635	20.4	10.2	8.7
IV.	28				676	58.5	503	52.0	6.5	55.1
V.	33				682	48.0	583	13.8	4.8	32.1
VI.	33				727	33.6	650	21.0	2.8	20.2
Mittel	26	290	710	1000	665	42.0	561	27.0	7.3	27.2
Zusammensetzung der Fractionen						19 CS <sub>2</sub> 23 H <sub>2</sub> O	unverändert C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	21 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O 6 ?	neue Verbindung	theeriges Product

Die beste Ausbeute an der neuen Verbindung wurde mithin erhalten, wenn ungefähr 25 g pro Stunde durch die Röhre geleitet wurden.

Die Fraction 235—350<sup>o</sup> bestand aus einer gelblich weissen, festen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 83<sup>o</sup> schmolz. Sie stellt alsdann eine weisse, federartige Nadeln oder Blättchen dar, welche sich schwer in kaltem, viel leichter in heissem Alkohol lösen. In Wasser sind sie unlöslich, lösen sich jedoch leicht in Eisessig. Die Substanz war schwefelfrei. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Vorsuch	Berechnet	
		für C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O
C	86.4	86.66	85.72 pCt.
H	5.31	4.44	5.49 »

Die Analyse stimmt zwar besser auf die Formel  $C_{13}H_{10}O$  als auf  $C_{13}H_8O$ , aber aus weiter unten mitgetheilten Gründen erscheint die letztere Formel als die wahrscheinlichere. Dampfdichte (nach V. Meyer's Methode).

Gefunden	Berechnet	
	für $C_{13}H_{10}O$	für $C_{13}H_8O$
90.3	91	90

### Oxydation.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung nicht oxydirt. Beim Erwärmen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat wird das letztere zwar entfärbt, doch konnte ein fassbares Oxydationsproduct nicht erhalten werden. Durch Kochen mit Chromsäure und Eisessig wurde die Verbindung kaum angegriffen; sie erwies sich also äusserst beständig gegen Oxydationsmittel; auch beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde sie nicht zersetzt.

Ein Monobromproduct wurde erhalten durch Behandeln der in Schwefelkohlenstoff gelösten Substanz mit Brom. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in silberweissen glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt  $104^{\circ}$ . Eine Brombestimmung ergab 30.97 pCt. Brom, berechnet für  $C_{13}H_7BrO$  30.88 pCt. Brom.

Ein Nitroderivat wurde gebildet beim Erhitzen der ursprünglichen Substanz mit starker Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf  $170^{\circ}$ . Dasselbe war unlöslich in Alkohol und Wasser und schmolz bei  $220-230^{\circ}$ . Die Menge des erhaltenen Materials war zu gering, um die Ausführung einer Analyse zu gestatten.

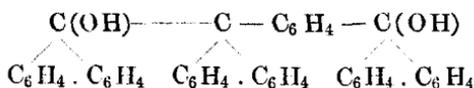
Unter der Voraussetzung, dass die ursprüngliche Substanz das schon bekannte Diphenylenketon  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$  sei, sollte dieselbe bei

der Reduction den Alkohol  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > CHOH$  liefern; das ist jedoch

nicht der Fall, sondern man erhält eine Verbindung, welche aus Alkohol in winzigen Blättchen krystallisirt, die bei  $79-80^{\circ}$  schmelzen. In heissem Alkohol sind sie mässig, in kaltem weniger löslich. Bei der Analyse wurden die folgenden Resultate erhalten:

	Versuch		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{45}H_{32}O_2$	$C_{45}H_{30}O_2$
C	89.35	89.51	89.40	89.70 pCt.
H	5.30	5.17	5.29	4.98 »

Die Zahlen scheinen auf eine Verbindung  $C_{45}H_{30}O_2$  (oder ihr Dihydroderivat) von folgender Formel hinzudeuten:



Dieselbe könnte sich nach folgender Gleichung gebildet haben:



Die vollständige Erschöpfung unseres Materials hinderte uns an der weiteren Fortsetzung unserer Untersuchung. Nach dem Gesagten scheint es jedoch klar, dass die neue Verbindung vom Schmelzpunkt  $83^\circ$ , welche bei der Einwirkung von erhitztem Kupfer auf ein Gemenge der Dämpfe von Phenol und Schwefelkohlenstoff entsteht, nicht die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  haben kann. In diesem Falle könnte es nur entweder Diphenylketon,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ , dessen eine Modification bei  $26^\circ$ , die andere bei  $48^\circ$  schmilzt, oder Methylendiphenyloxyd,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  sein, welches nur in einer Form vom Schmelzpunkt  $98^\circ$  bekannt ist. Wäre dieses die Constitution der neuen Verbindung, so müsste sie bei der Oxydation leicht in das Keton,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$  übergehen, wogegen es sich gezeigt hat, dass der Körper sehr beständig ist und selbst beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig kaum eine Oxydation erleidet. Wir gelangen daher zu dem Schluss, dass die neue Verbindung, welche sich bildet, wenn ein Gemenge von Phenol und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer gleitet wird, ein neues Diphenylketon sein muss (Schmelzpunkt  $83^\circ$ ), welches isomer und nicht identisch ist mit der schon bekannten Diorthoverbindung (Schmelzpunkt  $84^\circ$ ). Die Reaction ist also die folgende:



In vielen Beziehungen, wie in ihrem Schmelzpunkt und dem ihrer Derivate, hat die Verbindung grosse Aehnlichkeit mit dem Diorthoketon, aber die Verschiedenheit in anderen Punkten ist gross genug, um sie als einen von diesem verschiedenen Körper zu charakterisiren.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Verbindung mit denen des Diorthodiphenylketons zusammengestellt.

Diorthodiphenylketon, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 = (1.2)_2$	?-diphenylketon (neue Verbindung), $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 = ?$
1. Schmp. $84^\circ$ .	1. Schmp. $83^\circ$ .
2. Dampfdichte = $90^\circ$ (berechnet).	2. Dampfdichte = $90.3$ (gefunden).
3. Krystallisirt in gelben Platten.	3. Krystallisirt in weissen, federartigen Nadeln oder Platten.
4. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohl.	4. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohl.

<p style="text-align: center;">Diorthodiphenylonketon,  <math>C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 = (1.2)_2</math></p>	<p style="text-align: center;">?-diphenylonketon          (neue Verbindung),  <math>C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 = ?</math></p>
<p>5. Mit Wasserdämpfen flüchtig.</p> <p>6. Giebt mit starker Schwefelsäure eine weinrothe Färbung.</p> <p>7. Liefert bei der Oxydation Phtalsäure.</p> <p>8. Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam Fluorenalkohol, <math>C_{13}H_{10}O</math> (Schmp. 153°).</p> <p>9. Bildet beim Schmelzen mit Kalihydrat <math>C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H</math> (Schmp. 110—111°).</p> <p>10. Monobromverbindung <math>C_{13}H_7BrO</math>, dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 104°.</p> <p>11. Mononitroverbindung  <math>C_{13}H_7(NO_2)O</math>          schmilzt bei 220°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.</p>	<p>5. Mit Wasserdämpfen flüchtig.</p> <p>6. In kalter, starker Schwefelsäure unlöslich, löst sich bei gelindem Erwärmen mit blassgrüner Farbe, welche bei stärkerem Erhitzen in braun und schliesslich in schwarz übergeht.</p> <p>7. Sehr beständig und kaum oxydationsfähig.</p> <p>8. Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam <math>C_{45}H_{32}O_2</math> (Schmp. 79—80°).</p> <p>9. Die Kalischmelze giebt kein Resultat.</p> <p>10. Monobromverbindung <math>C_{13}H_7BrO</math>, silberweisse, glänzende Schuppen, Schmp. 104°.</p> <p>11. Mononitroverbindung  <math>C_{13}H_7(NO_2)O</math> (?)          schmilzt bei 220—230°, unlöslich in Wasser, spärlich löslich in Alkohol.</p>

University College, Dundee, im Mai 1888.