

Das Silbersalz, $C_{11}H_5NO_4Ag_2$ scheidet sich als weisser, sehr gelatinöser Niederschlag ab, der sich an der Luft bald schwärzt.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Ag	50.12	49.80	50.58 pCt.

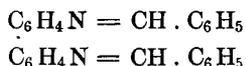
Das Zinksalz, Nickelsalz, Mangansalz und Bleisalz der Säure werden als weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge gefällt.

Erhitzt man die α - γ -Chinolindicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so zersetzt sie sich theilweise in Kohlensäure und Chinolin, während ein anderer Theil unzersetzt sublimirt. Durch Erhitzen mit Aetzkalk wird sie in Chinolin und Kohlensäure gespalten.

538. Jos. Reuland: Ueber Abkömmlinge des Diphenylins.

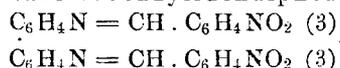
(Eingegangen am 15. November.)

I. Dibenzylidendiphenylin,



1 Mol. Diphenylin wird mit 2 Mol. Bittermandelöl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim Zusammenbringen der beiden Körper tritt die Reaction unter Trübung ein. Man erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis alles Wasser verdunstet und das Reactionsproduct klar geworden ist. Dasselbe neigt sehr zur Harzbildung und ist als solches leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwieriger löslich in Ligroin. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Ligroin kleine rundliche Krystalle in sehr geringer Menge ab. Der so erhaltene Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, löst sich jedoch leicht in Benzol und krystallisirt aus Benzol und Alkohol in gelben, seidenglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 232—233°. Die Ausbeute war so gering, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Dimetanitrobenzylidendiphenylin,



1 Mol. Diphenylin wird in wenig Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Metanitrobenzaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Das aus-

geschiedene gelbe Krystallmehl löst sich leicht in Benzol, schwieriger in Alkohol und wird aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Erhalten wurde der Körper als feines, gelbes, krystallinisches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

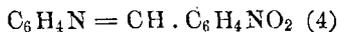
0.1675 g gaben 0.426 Kohlensäure und 0.065 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.00	4.31 pCt.
C	69.33	69.31 »

0.124 g gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.44	12.54 pCt.

Diparanitrobenzylidendiphenylin,



Dieser Körper wurde auf dieselbe Weise wie der mit Metanitrobenzaldehyd dargestellt. Er stellt ein rothgelbes Krystallmehl dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

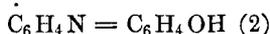
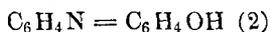
0.155 g gaben 0.393 Kohlensäure und 0.0581 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.00	4.16 pCt.
C	69.33	69.14 »

0.224 g lieferten 24.5 ccm Stickstoff bei 15° und 733 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.44	12.33 pCt.

Diorthoxybenzylidendiphenylin,



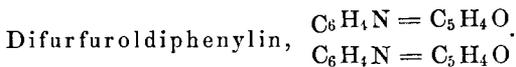
1 Mol. Diphenylin wird mit 2 Mol. Salicylaldehyd einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Condensationsproduct klar geworden ist, sodann in absolutem Alkohol gelöst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper in hübschen gelben Krystallblättern aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0.163 g gaben 0.476 Kohlensäure und 0.08 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	5.10	5.44 pCt.
C	79.60	79.63 »

0.365 g gaben 24 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	7.14	7.56 pCt.



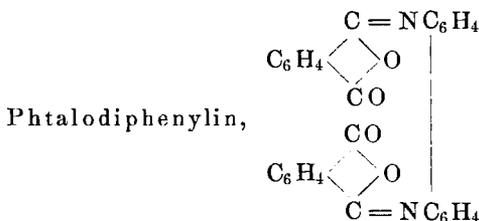
Ein Versuch, diesen Körper wie die übrigen Condensationen zu gewinnen, misslang, indem das Product schnell zur Harzbildung neigte. Es wurde deshalb folgendes Verfahren eingeschlagen: 3 g Diphenylin wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und nach erfolgter Lösung 3 g Furfurol zugesetzt. Nach 20stündigem Stehenlassen hatte sich das Furfuoldiphenylin in Form glänzend gelber Blättchen abgesetzt. Diese wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°. Das Furfuolderivat giebt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren, namentlich mit Salzsäure, prachtvoll rothgefärbte Verbindungen.

0.2324 g gaben 0.663 Kohlensäure und 0.0971 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.70	4.64 pCt.
C	77.64	77.79 »

0.1807 g gaben 13 ccm Stickstoff bei 8° und 741 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	8.23	8.47 pCt.



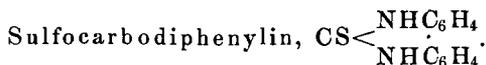
2 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Diphenylin wurden innig gemischt und 2 Stunden lang im Oelbade auf 115—120° erhitzt. Die etwas grün gefärbte Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, der Rückstand nach dem Trocknen in Eisessig gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Körper in glänzend weissen Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 255—257°.

0.1921 g gaben 0.5317 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.

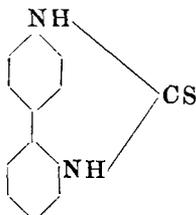
	Berechnet	Gefunden
H	3.60	3.65 pCt.
C	75.60	75.44 »

0.1711 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 18° und 745 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	6.31	6.61 pCt.



5 g Diphenylin wurden mit 15 g absolutem Alkohol und 15 g Schwefelkohlenstoff 18 — 20 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung mehr wahrnehmbar war, sodann der Alkohol und Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Der zurückbleibende etwas braun gefärbte Thioharnstoff, erwies sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wurde mehrere Male mit heissem Alkohol und Aether ausgewaschen. Zur Analyse konnte durch Kochen mit viel Eisessig und späteres Abdestilliren des grössten Theiles ein genügend reiner Körper erhalten werden. Derselbe schmilzt bei 238°. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt trat kein Senfölggeruch auf. Dem Körper kommt nach den gefundenen Procentzahlen obige Formel zu und ist die Constitution desselben wahrscheinlich die folgende:



0.108 g gaben 0.272 g Kohlensäure und 0.046 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.42	4.73 pCt.
C	69.02	68.56 »

0.176 g gaben 19 ccm Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.39	12.47 pCt.

0.18 g gaben 0.177 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	14.16	13.49 pCt.

II. Diphenylenbisazo- β -naphthol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$

1 Mol. Diphenylin wurde in 4 Mol. Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt. Nach vollendeter Diazotirung wurde die Tetrazoverbindung filtrirt und in der Kälte einer filtrirten Lösung von β -Naphthol in der eben genügenden Menge Kalilauge zugesetzt. Der Azofarbstoff schied sich sofort als braunrother Körper ab. Derselbe wurde nach dem Auswaschen auf der Pumpe auf Thontellern getrocknet und wiederholt aus Benzol um-

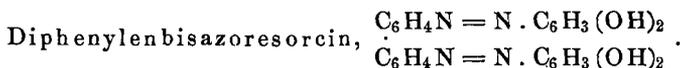
krystallisirt, um ihn von den anhaftenden harzigen Bestandtheilen zu befreien. Der Körper schmilzt bei 243—245^o und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hochrother Farbe auf.

0.1465 g gaben 0.415 g Kohlensäure und 0.0555 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.45	4.22 pCt.
C	77.73	77.53 »

0.182 g gaben 17.8 cem Stickstoff bei 10^o und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11.33	11.43 pCt.



Dieser Farbstoff wurde auf dieselbe Weise wie der mit β -Naphtol erhalten, indem die Tetrazoverbindung zu einer Lösung von 2 Mol. Resorcin in genau 2 Mol. Kalihydrat in der Kälte zugesetzt wurde. Der abgeschiedene Farbstoff wurde, da er nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, zu seiner Reinigung mehrere Male in Kalilauge gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt, sodann getrocknet, in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Er blieb dann als rothbraunes Pulver zurück.

0.17 g gaben 0.421 g Kohlensäure und 0.07 g Wasser.

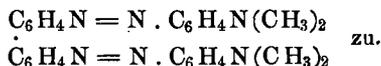
	Berechnet	Gefunden
H	4.22	4.57 pCt.
C	67.6	67.53 »

0.235 g gaben 27.5 cem Stickstoff bei 16^o und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13.14	13.46 pCt.

Diphenylenbisazodimethylanilin.

Dieser Farbstoff wurde als metallglänzender rother Niederschlag erhalten, indem ich die Tetrazoverbindung des Diphenylins auf Dimethylanilin einwirken liess. Derselbe konnte jedoch nicht genügend rein zur Analyse erhalten werden, weil ihm hartnäckig harzige Bestandtheile anhafteten. Jedenfalls kommt dem Körper die Formel



Die erhaltenen Azofarbstoffe färben orange in den verschiedenen Nüancen.

III. Tetramethyldiphenylin, $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine grössere Menge Diphenylin in das salzsaure Salz übergeführt und von dem trocknen Salz

1 Mol. mit 4 Mol. Methylalkohol in Glasröhren eingeschmolzen und während 2 Stunden im Schiessofen auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der zähflüssige, etwas grün gefärbte Röhreninhalt in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und mit Kalilauge die Basen abgeschieden; hierbei machte sich ein starker Fischgeruch bemerkbar, der auch der reinen Base immer etwas anhaftet. Die abgeschiedenen Basen wurden dann mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand längere Zeit mit dem 3 fachen Volumen Essigsäureanhydrid gekocht, um etwa unzersetztes Diphenylin oder mitgebildetes Dimethyldiphenylin in die Acetylverbindung überzuführen. Alsdann wurde die Essigsäure abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Bei $333 - 345^{\circ}$ und 750 mm Druck ging ein hellgelbes Oel über, welches schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle auf dem Thonteller getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schon nach einigen Tagen hatten sich hübsche grosse Krystalle aus der alkoholischen Lösung abgeschieden. Hr. Dr. Liweh im hiesigen mineralogischen Institut hatte die Freundlichkeit, die Krystalle näher zu untersuchen und war das Resultat dieser Untersuchung folgendes:

Krystallsystem monosymmetrisch, die Krystalle sind prismatisch durch vorherrschendes Ortho- und Klino-Pinakoïd. Die Flächen zeigen ausserdem noch eine Domen- resp. Pyramidenfläche. Für Messungen waren die Krystalle wegen abgerundeter Kanten nicht geeignet. Die Krystalle spalten vollkommen parallel das Klinopinakoïd. Das Klinopinakoïd ist auch Axenebene. Auf dem Orthopinakoïd ist im convergent polarisirten Lichte eine Axe sichtbar.

Beim Brechen der Krystalle oder Reiben derselben an einander bemerkte ich ein eigenthümliches Leuchten mit blauem Lichte, welches beim Reiben der Krystalle auf einem Uhrglase in der Dunkelheit noch stärker zum Vorschein kam. Hr. Professor Dr. E. Wiedemann untersuchte die Eigenschaften dieses Körpers näher. Entsprechend der Ausdrucksweise des Hrn. Professors Dr. E. Wiedemann zeigt der Körper eine lebhaft Triboluminescenz, eine Untersuchung mit dem Phosphoreskop ergab eine lang andauernde Phosphorescenz oder Photoluminescenz. Besondere Untersuchungen müssen zeigen, ob bei diesem Körper die beiden Eigenschaften in einem ursächlichen Zusammenhang stehen.

Das Tetramethyldiphenylin schmilzt bei $51 - 52^{\circ}$; mit Platinchlorid giebt die Base einen Niederschlag, der sich aber sogleich zersetzt, mit Chloranil giebt sie blaue Färbung.

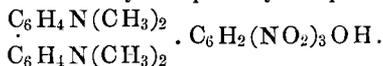
0.2439 g gaben 0.7125 g Kohlensäure und 0.1775 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	8.04	8.08 pCt.
C	80.00	79.66 »

0.1934 g gaben 19 ccm Stickstoff bei 11° und 753 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	11.66	11.55 pCt.

Tetramethyldiphenylpikrat,



Zu einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol wurde die alkoholische Lösung des Tetramethyldiphenyls zugesetzt, sogleich scheidet sich das Pikrat als hochrother krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte in schönen, langen, rothen Nadeln, die der Chromsäure ähnlich sind. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 199—200°, bei 204° tritt Zersetzung ein.

Die Analyse ergab Zahlen, die für obige Formel gut passten.

0.141 g gaben 0.289 g Kohlensäure und 0.0654 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.90	5.15 pCt.
C	56.29	55.89 »

0.173 g gaben 21.9 ccm Stickstoff bei 8° und 738 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14.92	14.84 pCt.

Monojodmethylat, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \cdot \text{CH}_3\text{J} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Tetramethyldiphenylin mit 2 Molekülen Jodmethyl scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Alkohols ein Jodmethylat in hübschen, weissen, etwas rosagefärbten Nadeln ab. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt bei 184°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, in Aether fast unlöslich.

0.2085 g gaben 0.129 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	33.24	33.42 pCt.

Dijodmethylat, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J} \end{array}$

Um auch zu dem 2 Mol. Jodmethyl enthaltenden Jodmethylat zu gelangen, wurde 1 Molekül Tetramethyldiphenylin mit 4 Molekülen Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohre während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Jodmethylat in schön ausgebildeten gelben Krystallen abgesetzt. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Jodmethylat schmilzt bei 196°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0.1923 g gaben 0.172 g Silberjodid.

	Berechnet	Gefunden
J	48.47	48.33 pCt.

IV. Diphenylorthoparadicyanid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} (o)$
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} (p)$

Zur Darstellung des Dicyanids schlug ich das von Sandmeyer vorgeschlagene Verfahren »Ersetzung der Amidogruppe durch Cyan«¹⁾ ein und arbeitete genau nach der für Benzotrinitril gegebenen Vorschrift.

25 g Kupfersulfat wurden in 150 g Wasser heiss gelöst und in diese Lösung 28 g 96procentiges Cyankalium eingetragen. Das ausgeschiedene Kupfercyanür löste sich im Ueberschuss von Cyankalium wieder auf. Die Flüssigkeit wurde in einem Kolben, der mit Kühler und Tropftrichter versehen war, auf dem Wasserbade erwärmt und tropfenweise unter beständigem Umschütteln die aus 9.2 g Diphenylin in 80 g Wasser und 20.6 g Salzsäure (1.17 spec. Gewicht) und 8 g Natriumnitrit (90%) bereitete Tetrazoverbindung zugesetzt. Die Kupferlösung färbte sich hierbei röthlich und auf der Oberfläche derselben schied sich das Dicyanid als dunkelporöse Masse ab. Dieses wurde zerrieben, die Flüssigkeit mit Aether extrahirt und in diesem Aether das feste Dicyanid gelöst. Die ätherische Lösung war stark gefärbt. Zur Reinigung des Dicyanids wurde der Rückstand, nachdem der Aether verdunstet war, in verdünntem Alkohol gelöst und diese Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Die abfiltrirte Flüssigkeit war nur mehr schwach gefärbt und gab beim Erkalten schöne, etwas gelb gefärbte Krystallblätter, die nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Dicyanid schmilzt bei 152—153°.

0.1835 g gaben 0.5525 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	3.92	4.11 pCt.
C	82.35	82.11 »

0.1625 g gaben 19 ccm Stickstoff bei 13° und 748 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13.72	13.73 pCt.

Diphenylorthoparadicarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} (2)$
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} (4)$

Dieselbe wurde durch mehrstündiges Kochen des Dicyanids mit Kalilauge erhalten, bis Lakmuspapier keine Ammoniakentwicklung mehr anzeigte. Nach dem Erkalten wurde die alkalische Flüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2653.

mit Salzsäure behandelt, die abgeschiedene Säure auf der Pumpe abgeseugt und in verdünntem Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde dann noch einige Zeit mit Thierkohle behandelt, die von der Thierkohle abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Erkalten und allmählichen Verdunsten des Alkohols schöne weisse Krystallblättchen, die bei 251 — 252° schmolzen.

0.1475 g gaben 0.370 g Kohlensäure und 0.059 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.13	4.44 pCt.
C	69.42	69.28 »

Nunmehr sind 4 Diphenyldicarbonensäuren bekannt:

Diphensäure(**diortho**), Schmelzpunkt 228°.

Isodiphensäure(**orthometa**), Schmelzpunkt 216°.

Diphenyldicarbonensäure(**dipara**) aus Benzidin.

Diphenyldicarbonensäure(**orthopara**), Schmelzpunkt 251 — 252° aus Diphenylin.

Zur Darstellung des Silber- und Kupfersalzes wurde die Säure in das Ammoniumsalz übergeführt, welches in wässriger Lösung erhalten wurde, wenn man die Säure in verdünntem Ammoniak löst und bis zum Verschwinden des überschüssigen Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt.

Zu der noch warmen Lösung des Ammoniumsalzes wurde dann Silbernitrat so lange zugesetzt, als noch eine Fällung stattfand. Das Silbersalz scheidet sich hierbei als flockiger weisser Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein rein weisses Pulver darstellt. Das Silbersalz schmilzt bei 235 — 237°. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt es sich unter Abscheidung von metallischem Silber. In Ammoniak ist dasselbe leicht löslich.

0.224 g des trockenen Salzes hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0.1052 g metallisches Silber.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{COOAg} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{COOAg} \end{matrix}$	Gefunden
Ag	47.36	46.96 pCt.

Das Kupfersalz scheidet sich als blaugrünes krystallinisches Pulver beim Zusammenbringen des Ammoniumsalzes mit Kupferacetatlösung ab. In Wasser ist dasselbe schwer löslich.