

wieder wurde die Bestimmung der specifischen Wärme in festem Zustande vermieden. Die besonders in der Nähe des Schmelzpunktes starke Abhängigkeit der specifischen Wärme starrer Körper von der Temperatur bildet bei directen Bestimmungen der Schmelzwärmen die grösste Fehlerquelle. — Was den Einfluss der Constitution anbetrifft, so sind schon jetzt, trotz der Unvollständigkeit des vorhandenen Materials, einige Regelmässigkeiten unverkennbar. So zeigen sämtliche bis jetzt untersuchten Bromderivate eine kleinere Schmelzwärme als die entsprechenden Stammsubstanzen und Chlorsubstitutionsproducte, z. B.:

1. Chloralhydrat ¹⁾ , $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.2 Cal. (Berthelot)
Bromalhydrat, $\text{C}_2\text{Br}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	16.9 »
2. Benzol ¹⁾	30.0 »
<i>p</i> -Dichlorbenzol	29.9 »
<i>p</i> -Dibrombenzol	20.6 »
3. <i>p</i> -Xylol ¹⁾	39.3 » (Colson)
<i>o</i> -Xylolbichlorid ¹⁾ , $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})_2)$	29.0 » »
<i>o</i> -Xylolbibromid ¹⁾ , $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2)$	24.2 » »
4. Phenol ¹⁾	25.0 »
<i>p</i> -Kresol	26.3 »
<i>p</i> -Bromphenol ²⁾	21.6 »

Die Schmelzwärme des Toluols ist unbekannt. Nimmt man an, sie liege zwischen den Schmelzwärmen des Benzols (30 Cal.) und Xylols (39.3 Cal.), so ist jedenfalls die Schmelzwärme des *p*-Bromtoluols viel kleiner. Pettersson fand bei 16.5° (eigentlicher Schmelzpunkt 28.5°) nur 20.1 Cal.

Lemberg, Chem.-techn. Laboratorium des k. k. Polytechnicums.

394. C. Haeussermann und H. Teichmann: Zur Kenntniss der Diphenole I.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Barth und Schreder schon vor einer Reihe von Jahren gezeigt haben³⁾, bilden sich bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Phenol neben anderen Producten zwei isomere Diphenole, von welchen das eine (α) bei 123°, das andere (β) bei 190°

¹⁾ Citirt nach Landolt's »Physikalisch-Chemische Tabellen«. 2. Aufl.

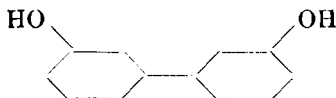
²⁾ Aus kryoskopischen Versuchen berechnet nach Angaben Eykman's.

³⁾ Diese Berichte 11, 1332. S. auch Barth, Ann. d. Chem. 156, 93.

schmilzt. Ueber die nähere Constitution der beiden Verbindungen haben sich die genannten Forscher nicht bestimmt geäußert, sondern nur die Vermuthung ausgesprochen, dass in dem α -Diphenol das Diortho-, in dem β -Diphenol dagegen das Dimetadioxydiphenyl vorliege. Wir haben uns nun neuerdings mit der Frage nach der relativen Stellung der Hydroxylgruppen in diesen beiden Diphenolen beschäftigt und theilen im Nachstehenden die Resultate mit, welche die Untersuchung des α -Diphenols ergeben hat.

Da die Versuche, die Constitution der Diphenole auf dem Wege des Abbaues aufzuhellen, an der Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen von Material scheiterten, stellten wir zunächst das Dimetadioxydiphenol auf synthetischem Wege her und verglichen dann die Eigenschaften dieses Körpers mit denjenigen der Barth-Schrederschen Diphenole.

Hierbei hat sich ergeben, dass das α -Diphenol mit dem Dimetadioxydiphenol



identisch ist, während wir uns bezüglich des β -Diphenols vorläufig noch keine Ansicht auszusprechen erlauben.

Das Dimetadioxydiphenyl selbst stellten wir, von zwei verschiedenen, genau bekannten Diphenylderivaten ausgehend, mit Hilfe von solchen Reactionen her, bei welchen eine Umlagerung nicht wohl angenommen werden kann.

In einem Falle benutzten wir das leicht im reinen Zustand erhältliche *o*-Dianisidin als Ausgangsmaterial und verfahren in der Art, dass wir dieses *p*-Diamin durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol zunächst entamidirten und dann den so erhaltenen Dimethyläther durch Erhitzen mit Jodwasserstoff entmethylirten. Im zweiten Fall bedienten wir uns des von Brunner und Witt¹⁾ zuerst dargestellten Dimetadiamidodiphenyls, welches wir durch Diazotiren und darauffolgendes Kochen mit Wasser in das entsprechende Phenol überführten²⁾.

Beide Producte wurden nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Form breiter, glänzender Nadeln vom Schmp. 123.5° erhalten und gaben bei der Verbrennung Werthe, welche auf die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente:	C 77.42,	H 5.38.
Gef.	» 77.52, 77.53,	» 5.60, 5.45.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1024.

²⁾ Die Einzelheiten der beiden Verfahren sind in der Inauguraldissertation von Herm. Teichmann, Bern 1894, beschrieben.

In ihrem Verhalten stimmen beide Körper unter sich und mit dem α -Diphenol vollkommen überein:

Bleiessig ruft in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, neutrales Eisenchlorid eine blaviolette Färbung hervor¹⁾. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Diazobenzolchlorid bildet sich ein oranger Farbstoff. Uebergiesst man die mit wenig Wasser befeuchteten Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit etwas Nitrit versetzt ist, so lösen sie sich mit tiefrother Farbe auf, die durch Zusatz von Wasser und Natronlauge in braungelb umschlägt. Beim Versetzen einer Lösung der Krystalle in Eisessig mit Natriumnitrit entsteht eine gelbe Färbung, welche namentlich nach dem Uebersättigen mit Natronhydrat sehr deutlich hervortritt²⁾.

Ausser dem freien Di-*m*-diphenol haben wir auch den Methyläther sowie die Di-Acetylverbindung dieses Körpers dargestellt.

Der Dimethyläther,

Analyse: Ber. Proc.: C 78.50, H 6.54,
Gef. » » 78.59, » 6.64,

bildet weisse, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 36^o, welche sich aus 45procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Die Diacetylverbindung,

Analyse: Ber. Proc.: C 71.11, H 5.19,
Gef. » » 70.97, » 5.23,

stellt Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 82.5^o dar, welche sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol lösen.

395. W. Staedel: Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in einer früheren kurzen Mittheilung³⁾ beschriebenen Dinitrobenzophenone, durch Nitriren von Benzophenon erhalten, waren ebenso wie das durch Oxydation des bei 118^o schmelzenden Dinitrodiphenylmethans gewonnene bei 196^o schmelzende Dinitrobenzophenon

¹⁾ Bei den ersten Versuchen war anstatt reinen, neutralen Eisenchlorids eine basisches Salz enthaltende Lösung benutzt worden. Dadurch erklärt sich der Widerspruch, in welchem die obigen Angaben mit einzelnen in der Dissertation gemachten Annahmen stehen.

²⁾ Die übrigen bis jetzt bekannten Diphenole verhalten sich gegen die genannten Agentien (mit Ausnahme des Bleiessigs) mehr oder weniger anders.

³⁾ Diese Berichte 23, 2577.