

Ich will also hiermit Hrn. Marquart nur bestätigen, dass die Violettfärbung des von mir mit rauchender Salpetersäure behandelten Schwefelkohlenstoffs von Jod herrührt.

Berlin, Januar 1876.

33. Osc. Doebner: Constitution der Diphenyldisulfosäure und ihrer Umwandlungsprodukte.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXVIII.)

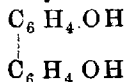
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Zur Aufklärung der Constitution der aus der Disulfosäure gebildeten Dicarbonsäure des Diphenyls¹⁾ schien es mir von Interesse, nachdem directe Versuche nicht zum Ziele führten, das auf gleichem Wege entstehende zweiatomige Phenol $C_{12}H_8(OH)_2$, welches von Engelhardt und Latschinoff²⁾ erhalten, aber nicht näher charakterisirt wurde, etwas genauer zu untersuchen, namentlich zu prüfen,

ob ihm die Formel $\begin{array}{c} C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4OH \end{array}$ oder $\begin{array}{c} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$ zukommt.

Bekanntlich ist in neuester Zeit durch die Versuche von Fittig u. A. zur Genüge nachgewiesen worden, dass die Reaction des Kalischmelzens sich zur Ortsbestimmung innerhalb des Benzolkerns nicht eignet, indess gestattet sie jedenfalls hier den Rückschluss auf die Constitution der Disulfosäure, da wohl kaum eine Wanderung von Atomgruppen von dem einen in den andern Benzolkern unter dem Einfluss dieser Reaction angenommen werden kann.

Verbindungen von der Formel eines Diphenols $C_{12}H_8(OH)_2$ sind noch auf verschiedenen Wegen erhalten worden: von Griess³⁾ aus Benzidin mittelst der Diazoverbindung; von E. Lincke⁴⁾ beim Schmelzen von Paraoxybenzoësäure mit Kalihydrat (beide jedenfalls identisch); ferner von Barth⁵⁾ beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat. Für das Diphenol von Griess ist durch die ausführliche Arbeit von G. Schultz⁶⁾ die symmetrische Formel



mit Parastellung nachgewiesen.

¹⁾ Ann. Chem. 172, 109.

²⁾ Zeitschr. Chem. 1871, 259.

³⁾ J. pr. Ch. 101, 90; Phil. Trans. 154, 719.

⁴⁾ J. pr. Ch. u. F. 8, 43.

⁵⁾ Ann. Chem. 156, 93.

⁶⁾ Ann. Chem. 174, 201.

Die Bildung des Diphenols durch Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit der dreifachen Menge Kalihydrat geht nur schwierig vor sich, es empfiehlt sich das durch Säure gefällte erste Zwischenproduct nochmals mit Kali zu schmelzen. Das reine Diphenol zeigte sich sofort von dem aus Benzidin entstehenden völlig verschieden.

Es ist schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Bättern, sublimirt in federfahnenartig verästelten Schuppen und schmilzt bei 269—270° (Schmelzpunkt des Griess'schen Diphenols 156—158°) durch Oxydationsmittel wird es energisch angegriffen, indess konnte kein intermediäres Oxydationsproduct fixirt werden. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es glatt zu Diphenyl reducirt (die isomere Verbindung nicht).

Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine Disulfosäure, deren Kaliumsalz in kaltem Wasser schwer löslich ist und in wasserfreien Prismen krystallisirt; die Analyse führte zur Formel

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{12} H_6 \begin{smallmatrix} (OH)_2 \\ (SO_3 K)_2 \end{smallmatrix}$		
K	18.52 pCt.	18.32 pCt.

Der Versuch, durch Schmelzen dieses Salzes mit Kalihydrat noch weitere Hydroxylgruppen einzuführen, ergab ein negatives Resultat.

Beim Erhitzen des Diphenols mit der berechneten Menge Phosphorchlorid destillirte ein bald erstarrender weisser Körper über, der durch wiederholtes Krystallisiren aus Eisessig rein erhalten wurde. Die Chlorbestimmung ergab die Formel eines Dichlordiphenyls

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{12} H_8 Cl_2$		
Cl	31.79 pCt.	31.41 pCt.

Dasselbe erwies sich, wie zu erwarten, als von dem bis jetzt allein bekannten, von Griess¹⁾ aus Benzidin der gestellten Dichlordiphenyl (Schmelzpunkt 148°) verschieden. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, krystallisirt aus Eisessig in kleinen drusenförmig vereinigten Nadeln, sublimirt in langen glänzenden Nadeln, die bei 179° schmelzen.

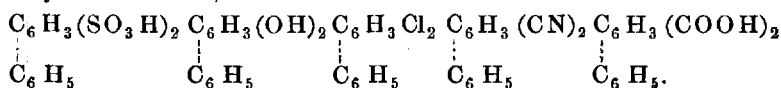
In Eisessig gelöst mit der sechsfachen Menge Chromsäure oxydirt lieferte es eine Säure, die alle Eigenschaften der von Beilstein wohl gekennzeichneten Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 201°) besass. Sie wurde in das charakteristische in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Bariumsalz übergeführt, die daraus abgeschiedene Säure zeigte genau den Schmelzpunkt 201°. Die Analyse des Bariumsalzes führte zur Formel $(C_6 H_3 Cl_2 COO)_2 Ba + 4 H_2 O$.

¹⁾ L. c.

Berechnet.		Gefunden.	
H ₂ O	12.22 pCt.	H ₂ O	11.94
Ba	26.49	Ba	26.13.

Daneben war keine Spur Parachlorbenzoësäure nachzuweisen.

Diese Ueberführung des Diphenols in Dichlorbenzoësäure weist auf die bemerkenswerthe Thatsache hin, dass, während Brom und die Nitrogruppe beim Eintritt in das Diphenylmolekül sich symmetrisch auf beide Benzolkerne vertheilen, die Gruppierung der Atome in der Disulfosäure und allen von dieser derivirenden Verbindungen eine unsymmetrische ist, dass ihnen die Constitution zukommt:



34. E. Ullrich und H. von Pögger: Ueber Anthraxanthinsäure. (Eingegangen am 15. Januar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem uns mit heutigem Tage zugekommenen Decemberheft dieser Berichte finden wir eine kurze Notiz über einen neuen, von Hrn. Schunk entdeckten, der Anthraflavinsäure isomeren Körper. In Folge dessen erlauben wir uns bekannt zu geben, dass wir im September des verflossenen Jahres neben reinem Isopurpurin einen Körper aufgefunden haben, den wir seinen nahen Beziehungen zur Anthraflavinsäure wegen mit dem Namen Anthraxanthinsäure bezeichnet haben. Ein Artikel, in welchem wir Darstellungsweise und allgemeines Verhalten beschrieben haben, wurde von uns zur Veröffentlichung und weiterem Studium Hrn. Professor Rosenstiehl in Mühlhausen übersendet.

Da wir aus der kurzen Mittheilung Hrn. Schunk's entnehmen zu können glauben, dass unsere Anthraxanthinsäure mit dessen anthraflavinsäureähnlichen Verbindung identisch ist, so erlauben wir uns die Entdeckung zu wahren und senden als Beweis reine von uns dargestellte Anthraxanthinsäure und das Natronsalz derselben beifolgend ein, wobei wir zugleich Hrn. Prof. Rosenstiehl weitere Mittheilungen über diesen Körper vorbehalten müssen.