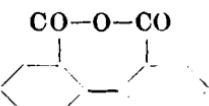


**179. C. Graebe und Ch. Aubin: Ueber innere Condensation der Diphensäure und der Orthodiphenylcarbonsäure.**

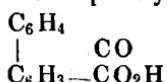
(Eingegangen am 16. März.)

Nimmt man an, dass bei der Diphensäure die Anhydridbildung wie bei der Phtalsäure stattfinde, so würde in dem Diphensäure-anhydrid,



ein Ring von sieben Atomen vorliegen. Für die Erforschung der Ringbildung ist es nun gewiss von Interesse festzustellen, ob eine derartige Bindungsweise eintritt oder nicht. Deshalb haben wir anknüpfend an eine ältere, aber nicht zum Abschluss gekommene Arbeit von Graebe und Mensching, die Untersuchung des Diphensäure-anhydrids wieder aufgenommen. Wir beabsichtigen gleichzeitig das Imid der Diphensäure darzustellen und zu reduciren. Obwohl wir eine Verbindung erhalten haben, deren Zusammensetzung diesem Imid entspricht, haben wir diesen Theil der Arbeit zurückgestellt, da Hr. Bamberger kürzlich angezeigt hat, dass Hr. Dr. Philip das Imid der Diphensäure erhalten habe und darüber berichten werde.

Das Diphensäureanhydrid hat zuerst Anschütz<sup>1)</sup> durch Behandeln der Diphensäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid dargestellt. Mensching und der eine von uns<sup>2)</sup> haben dann durch mässiges Erwärmen (100—120°) der Diphensäure mit concentrirter Schwefelsäure einen Körper von derselben Zusammensetzung erhalten, der aber etwas höher (7°) schmolz. Bei Wiederaufnahme dieser Arbeit hat sich nun gezeigt, dass merkwürdiger Weise Diphensäure durch Schwefelsäure in ganz anderer Art verändert wird als durch Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid, obwohl in beiden Fällen die Reaction auf Entziehung von einem Molekül Wasser beruht. Durch Schwefelsäure wird Diphensäure in eine einbasische Säure übergeführt, die ihrem Verhalten nach als Diphenylenketoncarbonsäure



aufzufassen ist.

Hierdurch erklärt sich auch das auffallende Verhalten, welches früher beobachtet wurde. Diphensäure wurde genau wie früher angegeben mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt und einige Minuten auf 120° erhitzt, wobei sie mit dunkelrother Farbe in Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 334 und 1884.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1302.

geht. Die mit Wasser ausgefällte Säure wurde aus Alkohol krystallisiert und gab bei der Analyse dieselben Zahlen wie früher.

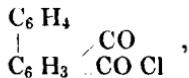
Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C 75.00	74.74 pCt.
H 3.56	3.75 >

Da Anschütz über das von ihm erhaltene Anhydrid nur wenig mitgetheilt hat, so haben wir nun dasselbe nach seiner Methode dargestellt und da zeigt sich dann der auffallendste Unterschied zwischen beiden gleich zusammengesetzten Verbindungen. Wir werden die Eigenchaften des Diphenäsüreanhydrids soweit sie hier zum Vergleich Interesse haben unten angeben.

Die Diphenylenketoncarbonsäure ist wie schon früher angegeben gelb gefärbt, ist in heissem Alkohol reichlich, weniger in kaltem löslich, krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 223° uncorr. (227° Quecksilberfaden ganz im Bad). Dieselbe löst sich nicht nur in Alkalien, sondern auch in kohlensauren Alkalien, ohne dass Erwärmung nöthig wäre. Sie liefert gut krystallisirende Salze. Wir haben das Ammonium, Natrium und Silbersalz analysirt und ist diesen Analysen nach die Säure einbasich. Ebenso entsprechen die Aether obiger Formel. Dieselben bilden sich leicht beim Erwärmen der Säure mit Alkohol und Durchleiten von Chlorwasserstoffgas.

Der Aethyläther, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 103°, während der gleichfalls gelb gefärbte Methyläther bei 132° schmilzt. Dieselben zeigen das Verhalten neutraler Aether. Die freie Säure verbindet sich leicht mit Hydroxylamin und bildet ein farbloses Acetoxim. Auch mit Phenylhydrazin wurde ein Condensationsproduct erhalten.

Dass das Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Diphenäsäure beim Erhitzen in Diphenylenketon und Kohlensäure zerfällt, ist gleichfalls schon früher angegeben worden. Das früher beschriebene Chlorid, dessen Analysen der Formel, C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> am Besten entsprachen, aber nicht ganz rein erhalten wurde, hat offenbar folgende Zusammensetzung:



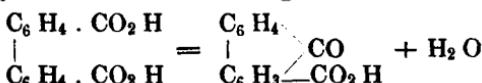
war aber mit noch etwas Säure vermengt.

In Bezug auf das Verhalten gegen Alkalien ist die frühere Angabe dahin zu berichtigen, dass auch bei längerem Kochen mit Alkalien keine Veränderung eintritt. Säuren fällen die Diphenylenketoncarbonsäure wieder unverändert aus. Erwärm't man dieselbe mit Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so wird diphenäures Kali gebildet, entsprechend der Umwandlung von Diphenylenketon in Diphenylcarbonsäure.

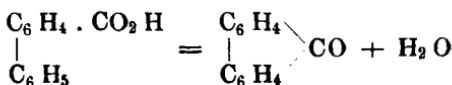


Ob vielleicht gleichzeitig eine isomere Säure entsteht, welche die beiden Carboxyle in einem Kern enthält, konnte noch nicht festgestellt werden.

Nach den angeführten Thatsachen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Schwefelsäure in der Art auf Diphensäure einwirkt, dass keine Anhydridbildung, sondern Condensation zwischen einem Carboxyl und dem anderen Ring eintritt.



Unterwirft man die Orthodiphenylcarbonsäure der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure so beobachtet man genau dieselbe Erscheinung. In der Kälte zeigt sich keine oder eine schwach gelbe Färbung der Schwefelsäure, erwärmt man, so nimmt schon unter 100° die Schwefelsäure eine rothe Farbe an. Kurzes Erhitzen auf 100° genügt, um die Diphenylcarbonsäure vollständig in Diphenylenketon zu verwandeln. Durch Wasser wird es aus der Lösung in Schwefelsäure gefällt.



Es ist dies also die umgekehrte Reaction der interessanten von Fittig und Ostermayer aufgefundenen Bildung der Diphenylcarbonsäure aus Diphenylenketon.

Die Condensation der Diphensäure und der Diphenylcarbonsäure entspricht vollkommen der Umwandlung der Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon. Bei den zuerst genannten Säuren tritt aber die Umwandlung schon bei niedrigerer Temperatur ein und erfolgt in glatterer Weise, so dass unter ähnlichen Verhältnissen die Bildung des Rings aus fünf Atomen leichter eintritt wie die des Rings aus sechs Atomen. Es entspricht diese Beobachtung den Betrachtungen Baeyer's über Ringbildung<sup>1)</sup>, der zu Folge fünfgliedrige Kohlenstoffringe sich leichter wie sechsgliedrige bilden sollen.

Ueber die Constitution des mit obiger Säure isomeren Diphenylsäureanhydrids von Anschütz können wir dagegen noch keine bestimmte Ansicht aussprechen. Da sich dasselbe bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren lässt, so war die Möglichkeit gegeben, die Dampfdichte zu bestimmen. Es zeigte sich aber, dass beim Erhitzen bis zur Temperatur des siedenden Schwefels dasselbe sich zersetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2279.

Es wurde bei Benutzung der Methode von V. Meyer, wie bei der Diphenylenketoncarbonsäure, fast ein doppelt so grosses Luftvolum erhalten als der Formel,  $(C_6H_4CO)_2O$  entspricht und in dem Apparat war neben Kohlensäure Diphenylenketon enthalten.

In Betreff der Eigenschaften des Diphensäureanhydrids ist als Unterschied von der isomeren Säure hervorzuheben, dass der Schmelzpunkt etwas niedriger liegt ( $213^{\circ}$  uncor. und  $217^{\circ}$  Quecksilberfaden ganz im Bad), dass dasselbe vollkommen farblos ist, in Alkohol und Aether schwerer löslich ist. Am Besten lässt es sich aus Eisessig krystallisiren, aus dem man es in langen Nadeln und Säulen erhält.

Kohlensaure Alkalien lösen es nicht, dagegen wird es durch Alkalien beim Kochen gelöst. Säuren fällen dann Diphensäure. Beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure entsteht das schwer festwerdende diphensaure Aethyl. Bei Anwendung von Methylalkohol erhält man den charakteristischen Methyläther der Diphensäure. Es ist daher das Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf Diphensäuren jedenfalls ein anhydridartiges Derivat dieser Säure.

Auffallend ist das Verhalten gegen Schwefelsäure, durch welche es genau wie die Diphensäure in Diphenylketoncarbonsäure verwandelt wird. Es genügt auch hier ein Erwärmen im Wasserbade.

Das in der Arbeit von Graebe und Mensching erwähnte Phthalin, welches sie also aus der Diphenylenketoncarbonsäure mit Phenol und Zinnchlorid erhalten hatten, und welches damals in der Ansicht bestärkte, dass das Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Diphensäure ein Anhydrid sei, soll eingehender studirt werden. Es tritt hier vermutlich Condensation zwischen Phenol und dem Sauerstoff des Carbonyls ein.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 180. C. Graebe: Ueber die Formel der Diphensäure.

(Eingegangen am 16. März.)

Die in der vorhergehenden Mittheilung enthaltenen Thatsachen veranlassen mich auf die Frage einzugehen, ob die Formel (I.) der Diphensäure, wie dieselbe, entsprechend den Untersuchungen von Fittig und Ostermeyer sowie von G. Schultz gewöhnlich geschrieben wird, mit der Formel II. identisch ist.