

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° uncor. und 217° 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.

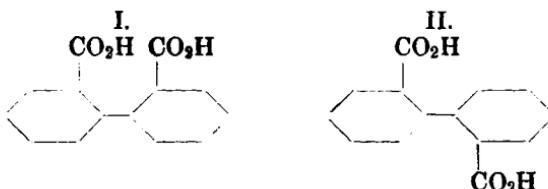
Das in der Arbeit von Graebe und Mensching erwähnte Phthalin, welches sie also aus der Diphenylenketoncarbonsäure mit Phenol und Zinnchlorid erhalten hatten, und welches damals in der Ansicht bestärkte, dass das Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Diphensäure ein Anhydrid sei, soll eingehender studirt 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.

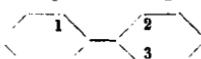


Diese Frage ist schon von Schultz¹⁾ gelegentlich seiner Arbeit über die Constitution des Phenanthrens berührt worden, doch hat der selbe sie wegen mangelnder thatsächlicher Grundlage nicht näher besprochen. Fasst man beide Formeln nur in Bezug auf die Bindungsweise der Atome ins Auge ohne Rücksicht auf eine bestimmte Lagerung im Raum zu nehmen, so glaube ich, muss man sie unbedingt für identisch ansehen. Würde man die Formeln statt wie oben zu schreiben, sich so vorstellen, dass der eine Ring in einer beliebigen Ebene liegt, der andere dazu senkrecht steht, so wird offenbar in der Art und Weise, wie die Valenzen des Kohlenstoffs sich gegenseitig sättigen, nichts geändert. Alsdann erscheinen aber die Formeln I. und II. vollkommen identisch.

Geht man dagegen von bestimmten Gruppierungen der Atome im Raume aus, so ist die Möglichkeit einer Verschiedenheit beider Formeln gegeben. Es ist nun jedenfalls von Interesse, zu untersuchen, ob sich isomere Diorthodiphenylderivate auffinden lassen, die die eingetretenen Gruppen in beiden Ringen enthalten, und wenn dies der Fall ist, ob nicht, wie alsdann wahrscheinlich, physikalische Isomerie vorliegt.

Die obigen Thatsachen sprechen nun in Betreff der in Betracht gezogenen Reactionen für die Gleichwertigkeit der beiden Formeln.

Fittig und Ostermayer haben aus diphensaurem Kalk durch Erhitzen Diphenylenketon erhalten und man darf wohl mit Recht mit diesen Chemikern annehmen, dass das Carbonyl dieselben beiden Wasserstoffatome (1 und 2)

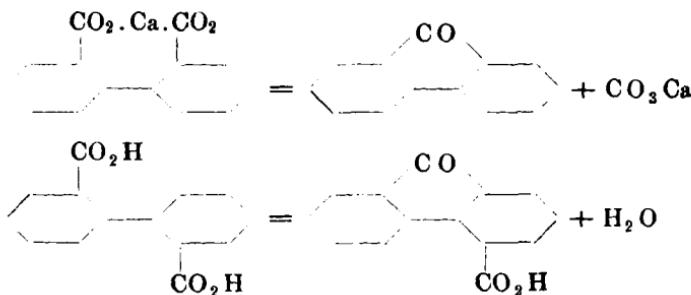


ersetzt, die in der Diphensäure durch die beiden Carboxyle vertreten sind. Bei der Umwandlung der Diphensäure in Diphenylenketon-carbonsäure muss nun die Ringbildung in der Art stattgefunden haben, dass das Carbonyl mit den Kohlenstoffatomen 1 und 3 verbunden ist. Da nun aus dieser Säure beim Erhitzen dasselbe Diphenylenketon entsteht wie aus diphensaurem Kalk, so erscheint es als gleichwertig, ob im Diphenyl die Wasserstoffe 1, 2 oder 1, 3 ersetzt werden. Es

¹⁾ Liebig's Annalen 196, 24.

setzt dies voraus, dass man keine molekularen Umlagerungen annehmen will.

Hier nach würde man also für die Diorthodiphenylderivate, welche in jedem Kern einen Wasserstoff ersetzt enthalten, und speciell für die Diphenensäure die eine oder die andere der obigen Formeln benutzen dürfen und könnte man die Bildung des Diphenylenketons und deren Carbonsäure folgendermaassen veranschaulichen:



Ich beabsichtige die hier in Betracht kommenden Körper genau zu untersuchen, um diese Anschauungsweise, die ich vorläufig nur als wahrscheinlich hinstelle, genauer begründen zu können.

Die Folgerung, dass bei den Diorthoderivaten des Diphenyls keine Isomerie auftritt, wenn in jedem Kern ein Wasserstoff ersetzt ist, wäre auch auf die Dimetaderivate auszudehnen.

181. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.

(Erste Mittheilung.)

(Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 17. März.)

In einer vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XVIII, 3319 ist von uns kurz erwähnt worden, dass Aldehyde und Ketone, namentlich auch Aceton mit dem Pyrrol in Reaction gebracht werden können. Ausführlicher haben wir in diesen Berichten XIX, 2189 die Condensation zwischen dem Paraldehyd und dem Pyrrol behandelt. Gleichzeitig mit der letzten Veröffentlichung wurde von Adolf Baeyer (diese Berichte XIX, 2184) ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von Pyrrol mit Aceton beschrieben. Mit grosser Bereit-