

Die Jodbestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. Procente: J 72.3.

Gef. » » 71.93, 72.3.

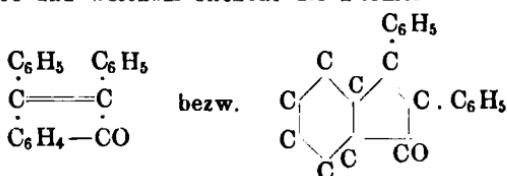
Die neue Säure ist, ganz wie die übrigen o-Jodososäuren eine äusserst schwache Säure, so dass sie durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgefällt wird. — Eine Oxydation derselben zu einer Dijodoverbindung ist mir bisher nicht gelungen. Im hiesigen Universitätslaboratorium wird soeben versucht, auch die Tetrajod-derivate der Phtalsäure und der Isophthalsäure, welche durch die Versuche des Hrn. Rupp leicht zugänglich geworden sind, in ihre Oxydationsprodukte umzuwandeln.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

534. Adolf Dahl: Ueber das Diphenylindon.

(Eingegangen am 3. December.)

Durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Phenylsuccinates-methylester erhielten Heyl und V. Meyer¹⁾, neben der von ihnen gesuchten Triphenylacrylsäure, einen prachtvoll krystallisirenden rothen Körper, welcher ein Molekül Wasser weniger enthält als die genannte Säure und welchem offenbar die Formel



zukommt. Die Entdecker nannten den Körper deswegen »Diphenylindon«. Da diese prächtige Substanz bisher fast gar nicht näher studirt war, beauftragte mich Hr. Geheimrath V. Meyer mit einer näheren Untersuchung derselben.

Die Darstellung geschah ganz nach den Angaben von V. Meyer und Heyl, nur arbeitete ich in grösserem Maassstabe, was u. A. den Vortheil mit sich bringt, dass das Indon nicht erst nach Wochen, sondern schon nach wenigen Tagen aus dem Reactionsgemisch auskrystallisirt.

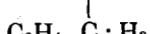
Reduction des Diphenylindons. Triphenylpropan.

Die Reduction des Diphenylindons wurde mit Jodwasserstoff nach dem von Graebe²⁾ angegebenen Verfahren in folgender Weise zur Ausführung gebracht. 2 g Diphenylindon wurden mit 2—2.5 g

¹⁾ Diese Berichte 28, 2776. ²⁾ Diese Berichte 7, 1624.

Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von 0.4 g rothem Phosphor 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich am Boden des Rohres eine durchsichtige, gallertartige Masse angesammelt, während das rothe Diphenylindon verschwunden war. Der Röhreninhalt wurde mit schwefliger Säure und Wasser gereinigt, ausgeäthert, und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein gallertartiger Körper zurück, der allmählich fest wurde, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich war, aber nicht krystallisierte. Der Körper ging jedoch bei der Destillation unzersetzt bei 365° über und erstarrte sodann zu einer weissen festen Masse.

Die Reduction des Diphenylindons konnte zu folgenden Körpern führen:



Ber. Proc.: C 94.03, H 5.97.



Ber. Proc.: C 93.33, H 6.67.



Ber. Proc.: C 93.33, H 6.67.



Ber. Proc.: C 92.64, H 7.35.

Die Analyse des Körpers ergab die folgenden Zahlen:

Procente: C 92.70, 92.62, H 7.2, 7.4 pCt.

Wenn schon diese Zahlen mit der prozentischen Zusammensetzung des sub IV bezeichneten Körpers genau übereinstimmen, so zeigen die folgenden Versuche, dass dem neuen Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitutionsformel IV zukommt. Der Körper liess sich durch eine energische Oxydation nicht wieder in Diphenylindon zurückführen und dürfte daher kaum die Formel I haben. In II ist

eine Doppelbindung vorhanden, und es hätte der Körper sowohl Brom anlagern, als auch die von Beyer angegebene Permanganatreaction¹⁾ geben müssen, was Beides nicht der Fall war. Ferner ist die Differenz der Procente Wasserstoff mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen zu gross, um die Formeln II und III wahrscheinlich zu machen. Es bleibt sonach nur noch die Formel IV; und da die Analysenzahlen mit den berechneten sehr gut übereinstimmen, dürfte der, durch Reduction des Diphenylindon entstandene Kohlenwasserstoff die Constitutionsformel IV haben und als

Triphenylpropan

bezeichnet werden. Alle Versuche, krystallisirende Derivate des Körpers herzustellen, hatten negative Resultate.

Kalischmelze des Diphenylindons.

(Triphenylmilchsäure.)

Die Constitution des Diphenylindons lässt die Möglichkeit zu, durch eine Kalischmelze Triphenylacrylsäure zu bilden. Die Ausführung der Reaction bot viele Schwierigkeiten, da es nicht leicht war, die geeignete Temperatur ausfindig zu machen. Nach Beendigung der Vorversuche wurden je 1 g Diphenylindon mit 3—4 g Kalhydrat und einigen Tropfen Wasser in einem Nickeltiegel verschmolzen. Der Wasserzusatz ist unbedingt erforderlich, da ohne ihn die Reaction nicht eintritt, welche auf 3—4 Minuten ausgedehnt werden darf. Ein längeres Erhitzen führt Zersetzung herbei. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst; diese Lösung soll farblos bis hellgelb sein. Eine dunkle Färbung zeigt eine zu hohe Reactionstemperatur an. Auf Zusatz von Säure fiel aus der Lösung ein Körper aus, welcher sich durch seine Löslichkeit in Ammoniak als Säure charakterisirte, aber noch sehr unrein war. Als bestes Reinigungsmittel erwies sich eine Digestion mit koblenzaurem Ammon, wobei die reine Säure in Lösung ging, während die Verunreinigungen abfiltrirt werden konnten. Aus der Lösung wurde die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Sie zeigte einen scharfen Schmelzpunkt von 189° und bildete schwach gelbliche, dem Kochsalz ähnliche Krystalle.

Ich hatte die Bildung von Triphenylacrylsäure erwartet, von welcher sich indessen die neue Säure durch den Schmelzpunkt durchaus unterscheidet. Ihre Zusammensetzung stimmt indessen mit der um 1 Mol. Wasser reicherem Triphenylmilchsäure überein.

Analyse: Ber. Procente: C 79.24, H 5.66.

Gef. » » 79.71, 80.00, » 5.9, 5.18.

Leider waren die Mengen der erhaltenen Säuren zu gering, um die Constitution derselben mit Sicherheit bestimmen zu können. Die

¹⁾ Ann. de Chem. 245, 5, 149.

Säure soll daher im biesigen Laboratorium neu hergestellt und genauer untersucht werden. Bis dahin möge die obige Benennung derselben noch mit Vorbehalt gegeben werden.

Triphenylacrylsäuremethylester.

Bei der Darstellung des Diphenylindons bilden sich, neben den rothen Krystallen dieses Körpers noch gelbe, welche in Ligroin bei weitem leichter löslich sind und daher beim Umkristalliren leicht rein erhalten werden. Aus Ligroin krystallisiert der neue Körper in gelben Nadeln vom Schmp. 136°. Die Substanz erwies sich als der Methyl-ester der Triphenylacrylsäure, welcher schon von V. Meyer und Heyl in der rohen Schmelze angenommen, aber nicht isolirt wurde, und welchen sie sogleich zur Säure verseiften.

Analyse: Ber. Procente: C 84.08, H 5.75.

Gef. » » 83.93, 84.05, » 6.24, 6.17.

Dass in der That der oben bezeichnete Körper vorlag, wurde durch eine Verseifung bewiesen, welche als Reactionsproduct einen Körper ergab, der mit der Triphenylacrylsäure identisch war und nach dem Umkristallisiren aus Eisessig einen Schmp. 213° zeigte.

Zur Charakterisirung der Triphenylacrylsäure habe ich noch deren Baryumsalz dargestellt. Es krystallisiert aus Wasser in feinen Nadelchen und ergab bei der Analyse:

Ber. Procente: Ba 18.64.

Gef. » » 18.23.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

535. M. Bialobrzeski: Ueber die chemische Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins und Hämatins.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medizin in Petersburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die wesentlichen Ergebnisse der in den Jahren 1884—1888 publizierten Untersuchungen von M. Nencki und N. Sieber¹⁾ über den Blutfarbstoff, lassen sich dahin resumiren, dass die aus dem Hämoglobin abgespalteten Häminkrystalle nach der Formel: $C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl$ zusammengesetzt sind, wobei sie je nach dem angewandten Lösungsmittel in wechselnden Mengen dasselbe in ihrem Molekül enthalten. Für die mit salzsäurehaltigem Amylalkohol extrahirten Krystalle wurde auf Grund der analytischen Daten die Formel: $(C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl)_4C_5H_{12}O$

¹⁾ Arch. f. exp. Path. und Pharmac. 18, 401, 24, 430.