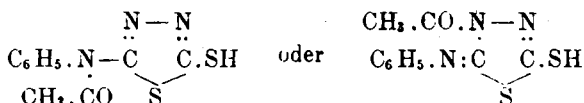


Analyse der Base:

0.1089 g Subst.: 13.2 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{16}H_{15}N_3S_2$. Ber. N 13.41. Gef. N 13.62.

Freund und Imgart haben das Verhalten des Anilido-thio-biazol-thiols gegen Essigsäure-anhydrid bereits studiert; sie beschreiben eine Monacetyl-Verbindung vom Schmp. 252° und eine Diacetyl-Verbindung vom Schmp. 176°. Wir können den experimentellen Befund der genannten Forscher nur bestätigen. Ganz im Einklang mit unserer Anschauung über die Konstitution der Säure ist in der Diacetylverbindung eine Acetylgruppe außerordentlich leicht abspaltbar; sie wird bereits beim Umkrystallisieren aus Alkohol abgegeben, muß deshalb am Schwefel gebunden sein, während die Monacetylverbindung erst bei der Einwirkung von Ätzelauge verseift wird. Mit der sich hieraus ergebenden Konstitution für das Monacetylderivat



stimmt überein, daß es unter dem Einfluß oxydierender Agenzien leicht ein Wasserstoffatom abgibt unter Bildung eines Disulfids, wie Freund und Imgart loc. cit. bereits festgestellt haben.

290. R. Stollé und F. Wolf¹⁾: Über einige Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure und Bis-diphenylen-bernsteinsäure.

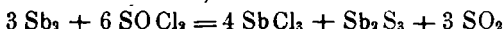
(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Diphenylen-essigsäure²⁾ wird durch Erhitzen mit Thionylchlorid in Diphenylen-essigsäurechlorid übergeführt; daneben entsteht leicht etwas Bis-diphenylen-bernsteinsäurechlorid und bei sehr langer Dauer der Einwirkung auch Diphenylen-chlor-essigsäurechlorid.

¹⁾ F. Wolf, Über Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure. Dissertation. Heidelberg 1913 (C. Winters Universitätsbuchhandlung).

²⁾ Diphenylen-essigsäure wurde nach der Vorschrift von H. Staudinger (B. 39, 3062 [1906]) durch Reduktion von Diphenylen-glykolsäure, diese durch Behandeln von Phenanthrenchinon mit Natriumhydroxyd dargestellt. — Phenanthrenchinon wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in größerer Menge zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle besten Dank sagen.

K. Heumann und P. Köchlin¹⁾, die schon vor längerer Zeit zeigten, daß sich Thionylchlorid zur Darstellung von Säurechloriden eignet — eine Methode, die von H. Meyer²⁾ ausgearbeitet und empfohlen worden ist —, haben zugleich festgestellt, daß es auch unmittelbar chlorierend wirkt, so auf gepulvertes Antimon unter Bildung von Antimontrichlorid,



und auf Quecksilber-dinaphthyl unter Bildung von β -Chlornaphthalin und Quecksilberchlorid. C. Böttinger³⁾ hat für den Zerfall des Thionylchlorids folgende Gleichung als wahrscheinlich aufgestellt: $2 \text{ SOCl}_2 = \text{SO}_2 + \text{SCl}_2 + \text{Cl}_2$, die sich wohl durch folgende $4 \text{ SOCl}_2 = 2 \text{ SO}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{ Cl}_2$ ersetzen läßt, wenn man die Unbeständigkeit des umstrittenen Schwefeldichlorids berücksichtigt.

Thionylchlorid, durch fraktionierte Destillation aus technisch reinem Produkt gewonnen, lieferte nach 200-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit neben unverändertem Ausgangsmaterial etwa 5% eines aus dem Wasserbade unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbaren Öles, das sich mit Wasser unter Bildung von Schwefel, schwefliger Säure und Salzsäure zersetzte, also wohl Schwefelchlorür darstellte. Bei der Wirkung des Thionylchlorids scheinen geringe Verunreinigungen oft eine wesentliche Rolle zu spielen; mit Proben verschiedener Herkunft wurden in verschiedenen Fällen stark von einander abweichende Ergebnisse erzielt.

Diphenylen-essigsäure-chlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{Cl}$. 20 g bei 110° getrocknete Diphenylen-essigsäure wurden 1—2 Stunden mit 30 g Thionylchlorid und 50 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhitzt. Die von etwa unveränderter Diphenylen-essigsäure abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand schnell unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit aus Äther umkrystallisiert. Leicht zersetzliche Krystalle vom Schmp. 77°.

0.1692 g Sbst.: 0.4564 g CO_2 , 0.0608 g H_2O . — 0.2258 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OCl}$ (228.53). Ber. C 73.51, H 3.97, Cl 15.52.

Gef. » 73.57, » 4.02, » 15.11.

Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin; wird durch Wasser außerordentlich leicht zu Diphenylen-essigsäure verseift.

Diphenylen-essigsäure-amid⁴⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CONH}_2$, durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die ätherische Lösung von Diphenylen-essigsäure-chlorid; das ausgefallene, mit Wasser gewaschene Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Feine Krystallnadelchen vom Schmp. 251°.

¹⁾ B. 16, 1627 [1883].

²⁾ M. 22, 415 u. 792 [1901].

³⁾ B. 11, 1408 [1878].

⁴⁾ Vergl. B. 46, 1794 [1913].

0.2388 g Sbst.: 0.7026 g CO_2 , 0.1160 g H_2O . — 0.2142 g Sbst.: 13.0 ccm N (22° , 755 mm). — 0.1902 g Sbst.: 11.7 ccm N (24° , 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}$ (209.1). Ber. C 80.34, H 5.30, N 6.70.

Gef. » 80.25, » 5.44, » 6.79, 6.83.

Leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Toluol, sehr schwer in Äther und Ligroin löslich; wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr zu Diphenylen-essigsäure verseift.

Diphenylen-essigsäure-anilid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Anilin auf 150° . Aus heißem Eisessig weißes Krystallpulver vom Schmp. 255° , wie auch H. Staudinger¹⁾ für das durch Anlagerung von Anilin an Diphenylketen erhaltene Anilid angibt.

0.1360 g Sbst.: 6.4 ccm N (22° , 733 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}$ (285.13). Ber. N 4.91. Gef. N 5.08.

Das gleiche Produkt wurde auch erhalten, wenn Diphenylen-essigsäure-äthylester 2 Stunden mit Anilin auf 150° erhitzt wurde.

Bis-diphenylen-bernsteinsäure-chlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}.\text{CO}.\text{Cl} \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}.\text{CO}.\text{Cl}$

entsteht als Nebenprodukt, wenn Diphenylen-essigsäure mit der doppelten Menge Thionylchlorid mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht wird und bleibt beim Behandeln des nach Abdestillieren des Thionylchlorids gewonnenen Rückstandes mit wenig Äther ungelöst. Wird der Rückstand mit viel Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, so hinterbleibt beim Eindunsten des Äthers nur Bis-diphenylen-bernsteinsäure-chlorid, da das in der Hauptmenge entstandene Diphenylen-essigsäure-chlorid schon in der Kälte vollständig zu Diphenylen-essigsäure verseift wird. Aus heißer benzolischer Lösung farblose Krystalle, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

0.1322 g Sbst.: 0.3575 g CO_2 , 0.0428 g H_2O . — 0.1298 g Sbst.: 0.0792 g AgCl. — 0.1574 g Sbst.: 0.0998 g AgCl.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (455.05). Ber. C 73.84, H 3.55, Cl 15.58.

Gef. » 73.73, » 3.62, » 15.10, 15.69.

Mol.-Gew. (durch Gefrierpunktserniedrigung in 26.5408 g Benzol bestimmt).

0.3000 g Sbst.: 0.125° Erniedrigung. — 0.7530 g Sbst.: 0.320° Erniedrigung. — 1.4544 g Sbst.: 0.595° Erniedrigung.

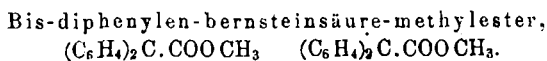
$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (455.05). Gef. 452.1, 443.4, 461.3.

Leicht in heißem Benzol, schwer in Alkohol und Äther, nicht in Wasser löslich. Beim Erhitzen des Chlorids im Einschlußrohr mit konzentrierter Salzsäure wurde unter Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd Bis-diphenylen-äthan erhalten und als solches durch Mischschmelzpunkt und Vergleich mit einem nach der Vorschrift von C. Graebe und B. v. Mantz²⁾ hergestellten Präparat erkannt. Bis-

¹⁾ B. 39, 3065 [1906].

²⁾ A. 290, 246 [1896].

diphenylen-bernsteinsäure-chlorid entsteht auch beim Behandeln der siedenden Lösung von Diphenylen-essigsäure-chlorid in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorgas.

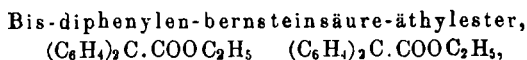


2 g Chlorid, in benzolischer Lösung, wurden mit 0.5 g Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung versetzt und nach 24-stündigem Stehen noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der beim Eindunsten der Lösung im Kohlensäurestrom verbleibende Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Krystallpulver vom Schmp. 237°, den auch W. Kolvenbach¹⁾ für das durch Einwirkung von molekularem Silber auf Diphenylen-chlor-essigsäure-methylester erhaltene Produkt angibt. Schwer in Alkohol, leichter in heißem Eisessig löslich.

0.1760 g Sbst.: 0.5200 g CO_2 , 0.0794 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (446.2). Ber. C 80.68, H 4.97.

Gef. » 80.58, » 5.05.

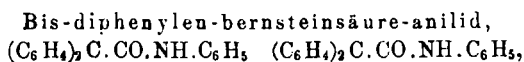


aus Chlorid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Farbloses Krystallpulver aus heißem Alkohol vom Schmp. 168°, wie ihn H. Staudinger²⁾ für das Einwirkungsprodukt von molekularem Silber auf Diphenylen-chlor-essigsäure-äthylester angibt. Leicht in heißem Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol löslich.

0.2044 g Sbst.: 0.6064 g CO_2 , 0.1034 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (474.2). Ber. C 80.98, H 5.53.

Gef. » 80.91, » 5.66.



aus Chlorid durch Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 150°. Farblose Krystallpulver aus Eisessig vom Schmp. 250°. Löst sich in der Hitze in Alkohol und Eisessig.

0.2622 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 757 mm).

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ (568.24). Ber. N 4.93. Gef. N 4.96.

Diphenylen-chlor-essigsäure-chlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}.\text{COCl}$, wurde bei 200-stündigem Erhitzen von Diphenylen-essigsäure oder Diphenylen-essigsäure-chlorid mit überschüssigem Thionylchlorid er-

¹⁾ W. Kolvenbach, Über Abkömmlinge der Diphenylenglykolsäure und Tetraphenylbernsteinsäure. Diss. Königsberg 1897.

²⁾ B. 39, 3062 [1906].

halten. Gelblich gefärbtes Krystallpulver aus Benzol vom Schmp. 111—112°, wie ihn H. Staudinger¹⁾ und H. Klinger²⁾ für das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Diphenylen-glykolsäure angeben.

0.2642 g Sbst.: 0.2854 g AgCl.

$C_{14}H_8OCl_2$ (262.98). Ber. Cl 26.97. Gef. Cl 26.73.

Diphenylen-chlor-essigsäure-chlorid wurde als solches durch Verseifen zu Diphenylen-glykolsäure und andererseits durch Überführen in Diphenylen-chlor-essigsäure-anilid³⁾ — Schmp. 177° — gekennzeichnet.

Ob Bis-diphenylen-bernsteinsäure-chlorid durch unmittelbare Oxydation von Diphenylen-essigsäure-chlorid oder durch Umsetzung von Diphenylen-essigsäure-chlorid mit Diphenylen-chlor-essigsäure-chlorid, und letzteres durch Chlorierung von Diphenylen-essigsäure-chlorid oder durch Spaltung von zunächst gebildetem Bis-diphenylen-bernsteinsäure-chlorid entstanden sind, kann vielleicht durch weitere Versuche entschieden werden.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 20. Juni 1913.

291. O. Stark und O. Garben: Zur Frage der Metachinoide. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. Juni 1913.)

Wir haben in einer ersten Mitteilung⁴⁾ einen gelben Kohlenwasserstoff aus Isophthalsäureester und Phenylmagnesiumbromid beschrieben, den wir auf Grund seiner Bildung und seiner Eigenschaften als ein Metachinoid ansahen. Es bestanden für die Deutung der Konstitution des Körpers nur zwei Möglichkeiten: entweder lag ein Bis-triaryl-methyl vor oder aber ein Metachinoid. Die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs hat nun unsere in der ersten Arbeit vertretene Anschauung nach allen Richtungen hin weiter gestützt. Eine Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmung hat unzweideutig ergeben, daß der Körper bei Siedetemperatur des Chloroforms in diesem Lösungsmittel monomolekular ist. Wir waren früher der Ansicht, daß der Körper bedeutend empfindlicher ist als

¹⁾ B. 39, 3063 [1906]. ²⁾ A. 389, 243 [1912].

³⁾ H. Staudinger, B. 39, 3063 [1906] und H. Klinger, A. 389, 245 [1912].

⁴⁾ B. 46, 659 [1913].