

durch in keiner Weise geändert, ein großer Vorteil gegenüber dem Platinkontakt Dennstedts.

Die einzige wahrnehmbare Veränderung der Kontaktsubstanz ist wohl auf Rechnung des Asbestes zu setzen: nach etwa 50 Stunden effektiver Glühdauer war der ehemals langfaserige Asbest in ein lockeres, leichtes Pulver zerfallen, ohne jedoch seine Brauchbarkeit einzubüßen. Eine Erneuerung ist also nicht unbedingt erforderlich — eine solche würde im übrigen bei dem sehr geringen Preise (der Bedarf an Kontaktsubstanz für die Analyse kostet nur wenige Pfennige) nicht ins Gewicht fallen.

Daß die Methode auch zur Ausführung mit dem Dennstedtschen Apparat zur doppelten Sauerstoffzuführung geeignet ist, hat Hr. Dipl.-Ing. E. Perci durch besondere Analysen festgestellt.

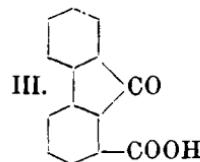
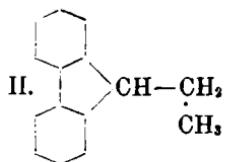
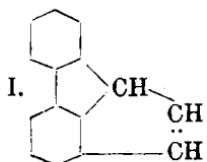
Organ. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

338. Fritz Mayer: Untersuchungen in der Fluoren-Reihe.

[Aus dem Chem. Inst. d. Physikal. Vereins u. der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. Juli 1913.)

Unter den wenigen Koblenwasserstoffen, welche noch nicht auf künstlichem Wege erhalten worden sind, befindet sich das Fluoranthen (I.), welches von Fittig¹⁾ aus dem Nachlaufe von Phenanthren-Fraktionen des Teers und gleichzeitig von Goldschmiedt²⁾ (Idryl) aus dem Stuppfett, einem Abfallprodukt der Quecksilberdestillation in Idria erhalten worden ist. Der Konstitutionsbeweis von Fittig, welcher fast lückenlos ist, deutet auf die Angliederung eines Fünfringes an das Fluoren.



Fluoranthen ist heute kaum mehr zu beschaffen, weil die Quecksilbergewinnung in Idria eingegangen ist und es sich auch in den hochsiedenden Bestandteilen des Teers in geringerer Menge vorfindet als früher. Ein mir durch die gütige Vermittlung des Hrn. Dr. R. Weißgerber von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich zur Verfügung gestelltes und als Phenanthren-Nachlauf be-

¹⁾ B. 10, 2141 [1877]; A. 193, 142 [1878]. ²⁾ M. 2, 7 [1881].

zeichnetes Präparat ist auf seinen Gehalt an Fluoranthen untersucht worden.

Man kann sich dabei einer von Fittig¹⁾ angegebenen Methode bedienen, wonach der Gehalt an Fluoranthen durch Oxydation mittels Chromsäure zu Diphenylenketo-carbonsäure (III) ermittelt wird. Während nun Fittig einen Gehalt von 15—18% an dieser nur aus dem vorhandenen Fluoranthen entstehenden Säure fand, habe ich bei dem von mir untersuchten Produkte nur 1—3.4% Säure ermitteln können.

Diese merkwürdige Abweichung läßt sich nur so erklären, daß damals eine andre Kohle, die sogenannte Kännelkohle, zur Gasbereitung verwandt wurde, welche heute abgebaut ist. Ferner sind die Ofentemperaturen andre geworden seit der Einführung moderner Ofenkonstruktionen und seit der Einführung des Auerlichts, wodurch die Gewinnung stark leuchtender Leuchtgase unnötig geworden ist. Pyrogene Reaktionen sind ja in hohem Grade von der Temperatur abhängig, wie neuerdings wiederum durch die Untersuchungen von Richard Meyer²⁾ festgestellt ist. Endlich entstammt ein großer Teil des Teers heute der Hochofen-Koks-Produktion, die ebenfalls unter andren Bedingungen arbeitet.

Graebe³⁾ hat nun versucht, durch Überleiten von 9-Äthyl-fluoren (II) durch glühende Röhren Fluoranthen zu erhalten, konnte aber nur Phenanthren gewinnen. Ich habe eine Mischung von Benzol und Inden durch eine zur dunkeln Rotglut erhitze Glasröhre geleitet, es ließ sich aber nur Chrysen nachweisen. Graebe hat weiter Äthyl-fluoren mit Bleioxyd erhitzt, und einen Kohlenwasserstoff bekommen, der nach der Analyse des Pikrates 15 Kohlenstoffatome enthielt. Da jedoch der Schmelzpunkt des Pikrates von dem des Fluoranthen-pikrats abwich, so sprach er die Vermutung aus, ein Methyl-phenanthren in den Händen zu haben.

Die Aufklärung dieser Reaktion bot für mich nach zwei Richtungen hin Interesse, einmal weil die Chemie der Methyl-phenanthrene⁴⁾ noch lückenhaft ist, anderseits weil eine Synthese des Fluoranthens zur vollkommenen Sicherstellung seiner Konstitution erwünscht wäre. Als die Versuche schon begonnen waren, hat mir Hr. Geheimrat

¹⁾ A. 200, 1 [1880].

²⁾ B. 46, 1609 [1913].

³⁾ B. 37, 4145 [1904].

⁴⁾ Über die Ergebnisse von Methyl-phenanthren-Synthesen nach Pschorr, welche ich mit Hrn. cand. G. Balle ausgeführt habe, werde ich in Kürze berichten.

Graebe seine Laboratoriumsnotizen übergeben, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danke.

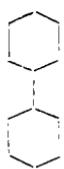
Ich hatte zuerst das Einwirkungsprodukt von Fluoren-oxalester auf Äthyljodid¹⁾ direkt nach der Verseifung mit Ätzkali also rohes Äthyl-fluoren ohne weitere Reinigung der Erhitzung über Bleioxyd unterworfen und aus dem rohen Reaktionsprodukte in allerdings sehr geringen Mengen ein Pikrat fällen können, welches den gleichen Schmelzpunkt (155—156°) hatte wie das von Graebe a.a.O. erwähnte Pikrat. Die Darstellung ist unter I. im experimentellen Teile beschrieben. Als ich jedoch Graebes genaue Versuchsbedingungen innehalt auf Grund der Kenntnis seiner Notizen, nämlich Destillation des rohen Äthyl-fluorens vor der Erhitzung mit Bleioxyd und Destillation des Reaktionsprodukts nach der Einwirkung des Bleioxys (wie unter II. beschrieben), konnte ich wiederum ein Pikrat vom Schmp. 156° ebenfalls in geringer Ausbeute erhalten, das jedoch zu meiner Überraschung mit dem oben bezeichneten nicht identisch war. Dieses letztere, das Graebesche, wurde zuerst näher untersucht und als das Pikrat des Äthyliden-fluorens identifiziert. Dieser Kohlenwasserstoff (VI) ist bereits von Ullmann²⁾ aus Diphenylenäthyl-carbinol (VII) erhalten worden. Somit ist die von Graebe vermutete Bildung von Methyl-phenanthren überhaupt nicht eingetreten.

Die Analysenzahlen des von mir zuerst aus rohem Material dargestellten Pikrates vom Schmp. 156° stimmen nun auf das Pikrat eines Diphenylen-äthyl-carbinols. Ich stellte das Pikrat des Ullmannschen Carbinols dar, welches sich jedoch als verschieden von dem meinen erwies. Somit bleibt für mein Carbinol nur die Formel IV oder IVa übrig, womit der ganze Reaktionsverlauf im Sinne der Formelbilder IV (oder IVa und V) und VI gegeben ist. Damit ist auch der Einfluß erklärt, den das Unterlassen oder Ausführen der Destillation nach der Behandlung mit Bleioxyd ausübt. Destilliert man nicht, so bleibt offenbar die Reaktion bei IV oder IVa stehen. Destilliert man, so schreitet sie von IV nach VI oder von IVa nach VI unter intermediärer Bildung von V fort, wobei Wasser abgespalten wird. Dieser letztere Schluß ist gerechtfertigt, weil die Äthyliden-fluorene sehr unbeständiger Natur zu sein scheinen. Selbst das von Ullmann dargestellte zersetzt sich, wie aus den Angaben von Dufresne³⁾ hervorgeht, bei der Aufbewahrung unter Bildung eines Ozonides.

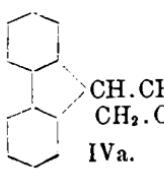
¹⁾ Wislicenus und Densch, B. 35, 765 [1902].

²⁾ B. 38, 4107 [1905].

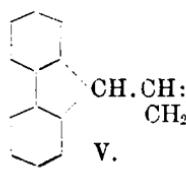
³⁾ Bl. [4] 1, 1233—1238.

CH₂.CH(OH).
CH₃

IV.



IVa.



V.

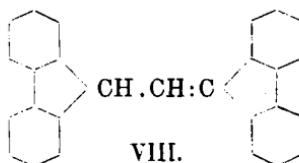


VI.



VII.

Schon Graebe hatte bei der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Bleioxyd auf Äthyl-fluoren die Bildung eines roten Nebenproduktes in geringer Menge konstatiert. Ich habe, wie unten beschrieben, zwei solcher Körper ermitteln können, welche beide auf das Zahlenverhältnis C₁₅H₁₀ stimmende Analysen liefern. Der eine Körper ist tiefdunkelrot gefärbt und schmilzt bei 360° noch nicht. Er weist eine Ähnlichkeit auf mit einer von Wislicenus und Densch a. a. O. beschriebenen Verbindung. Wislicenus gibt an, der Körper sei bei 300° noch nicht geschmolzen, während in der Dissertation von Densch die Zahl 360 steht. Die Verbindung ist von ihnen bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Ameisensäureester auf Fluoren erhalten worden. Wislicenus weist ihm die Formel VIII zu.



VIII.

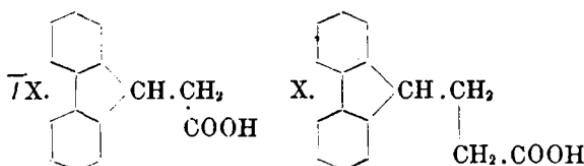
Ich habe versucht, diese Verbindung nach der dort gegebenen Vorschrift darzustellen, konnte sie aber trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen, selbst nach monatelangem Stehen der Reaktionsmischung nicht erhalten. Weitere Versuche, aus dem Formyl-fluoren von Wislicenus¹⁾ analog der Bildung von Benzal-fluoren aus Benzaldehyd und Fluoren nach Thiele²⁾ einen dem Formelbild VIII entsprechenden Körper zu gewinnen, sind erfolglos geblieben.

Der von Wislicenus für seinen roten Körper angenommenen Konstitution schien entgegenzustehen, daß die durch Zusammentritt von Fluoren mit andren Resten entstehenden bekannten Körper sich, wenn sie Doppelbindungen enthalten, durch niedrigeren Schmelzpunkt auszeichnen. So schmilzt das eine Doppelbindung enthaltende Ben-

¹⁾ B. 42, 786 [1909]. ²⁾ B. 33, 852 [1900].

zal-fluoren bei 76° , das gesättigte Diphenylen-äthan bei 241° , dagegen wieder das Doppelbindung enthaltende Dibiphenylen-äthen bei 188° . Eine neue Stütze erhält die Wislicenusche Auffassung jedoch durch die soeben von R. Pummerer und G. Dorfmüller¹⁾ beschriebene Synthese des Dehydro-äthyliden-bis-fluorens, eines Homologen des Formelbildes VIII. Diese Verbindung schmilzt noch nicht bei 350° , ist aber nur rein gelb gefärbt. Di-biphenylen-äthan wurde übrigens einmal aus den Reaktionsprodukten der Bleioxid-Erhitzen isoliert, was auf beigemengtes Fluoren zurückzuführen ist, welches bekanntlich durch Erhitzen mit Bleioxid in diese Verbindung übergeht.

Eine sichere Entscheidung über die Konstitution der beiden von mir erhaltenen roten Verbindungen läßt sich nicht treffen, zumal die Mengen für eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausreichend waren.



Weitere Versuche galten der Bildung der Fluoren-essigsäure (IX) und der Fluoren-propionsäure (X), die jedoch nicht durch Ringschluß zu Fluoranthen-Abkömmlingen kondensiert werden konnten. Endlich habe ich versucht, ausgehend von der Diphenyl-3-carbonsäure zu Fluoren-Derivaten, welche sich voraussichtlich zur Fluoranthen-Synthese eigneten, zu kommen. Die Ausbeuten nach der im experimentellen Teil beschriebenen Darstellungsweise sind jedoch so gering, daß der Körper als Ausgangsprodukt nicht in Frage kommt.

Experimenteller Teil.

I. Erhitzen von Äthyl-fluoren über Bleioxid ohne nachfolgende Destillation.

Zur Verwendung gelangte Äthyl-fluoren, welches nach Wislicenus und Densch²⁾ über den Fluoren-oxalester dargestellt wurde. Für den in der Überschrift angegebenen Versuch wurde das Einwirkungsprodukt von Äthyljodid auf Fluoren-oxalester roh nach dem Abspalten des Oxalesters verwandt. Es enthielt offenbar noch viel unverändertes Fluoren.

¹⁾ B. 46, 2386 [1913]; vergl. auch B. 45, 295 [1912].

²⁾ Dissertation von Alfred Densch, Königsberg 1902. B. 35, 765 [1902].

20 g Äthyl-fluoren wurden mit 40 g Bleioxyd in einem kleinen Kölbchen mit weitem Steigrohr im Metallbade auf 310° erhitzt. Durch die eintretende Reaktion erwärme sich das Bad zeitweilig auf 330—360°, so daß die Flamme von Zeit zu Zeit entfernt werden mußte. Nach etwa 1/4-stündiger Einwirkung wurde der Versuch unterbrochen. Das Bleioxyd hatte sich schwarz gefärbt und im Steigrohr waren Wassertropfen. Nach dem Erkalten wurde die halbfeste Masse mit siedendem Chloroform ausgezogen. Beim Erkalten des Chloroforms fiel meist ein roter Körper aus (A), dessen äußerst geringe Mengen abgetrennt wurden.

Der Rückstand vom Chloroform-Auszug wurde in Alkohol aufgenommen und mit der gleichen Gewichtsmenge in Alkohol gelöster Pikrinsäure versetzt. Hierbei fiel manchmal noch eine sehr geringe Menge des roten Körpers nachträglich aus, der in Alkohol fast unlöslich ist. Nach längerem Stehen krystallisierte ein dunkelbraunes Pikrat vom Schmp. 155—156° aus. Es läßt sich aus Alkohol umkristallisieren und wurde im Vakuum getrocknet.

0.1399 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1578 g Sbst.: 0.3340 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 760 mm).

C₂₁H₁₇O₈N₃ (439.17). Ber. C 57.40, H 3.87, N 9.56.
Gef. » 58.00, 57.73, » 4.47, 4.47, » 9.28.

Der rote Körper (A) war bei 360° noch nicht geschmolzen, er wird von siedendem Toluol mit gelber Farbe aufgenommen und kristallisiert in feinen roten Nadeln. Leider reichten die erhaltenen Mengen bei weitem nicht zu einer Molekulargewichtsbestimmung aus.

6.375 mg Sbst.: 22.178 mg CO₂, 2.860 mg H₂O.

C₁₅H₁₀ (190.1) oder C₂₇H₁₈ (342.2). Ber. C 94.7, H 5.3.
Gef. • 94.88, » 5.02.

Ein einziges Mal wurde auch ein bei 241° schmelzender und in weißen Nadeln krystallisierender Körper in äußerst geringer Menge abgeschieden, der wohl mit Di-biphenyl-äthan¹⁾ vom Schmp. 241—242° bzw. 246° identisch sein dürfte.

II. Erhitzen gereinigten Äthyl-fluorens über Bleioxyd mit nachfolgender Destillation (nach Graebe).

Das rohe Äthyl-fluoren wurde destilliert und der bei 306—310° übergehende Anteil aufgefangen. Aus ihm krystallisierte bei längerem Stehen noch etwas unverändertes Fluoren aus, das durch Filtration von dem nicht erstarrenden Äthyl-fluoren getrennt wurde.

Es wurden auf je 2 Gewichtsteile des so bereiteten Äthyl-fluorens 5 Gewichtsteile Bleioxyd angewandt. Die Erhitzungsdauer wurde auf eine Stunde bemessen. Es wurde mit Chloroform vom Bleioxyd abgetrennt. Wieder konnte ein roter Körper isoliert werden, welcher jedoch mit dem

¹⁾ Vergl. Beilstein, Ergänzungsband II, 133.

unter I. beschriebenen nicht identisch war. Er wurde jedoch auch einmal bei einem Versuche nach I. erhalten. Auch seine Menge war äußerst gering, so daß eine Molekulargewichtsbestimmung unterbleiben mußte. Der Schmelzpunkt liegt bei 300—310°.

0.1266 g Sbst.: 0.4366 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 5.778 mg Sbst.: 20.008 mg CO₂, 3.030 mg H₂O. — 5.110 mg Sbst.: 17.628 mg CO₂, 2.555 mg H₂O.

C₁₃H₁₀ (190.1) oder (C₁₅H₁₀)_x. Ber. C 94.7, H 5.3,
Gef. » 94.05, 94.44, 94.06, » 5.28, 5.86, 5.58.

Der Chloroform-Rückstand wurde destilliert und das bei 310—320° übergehende mit Pikrinsäure wie unter I. beschrieben behandelt. Es konnte wieder ein Pikrat abgeschieden werden, welches zwar bei 155—156° schmolz, aber mit dem unter I. beschriebenen in der Mischprobe eine Schmelzpunktsdepression von rund 20° zeigt. (Graebe fand den Schmelzpunkt bei 152—153°.) Es wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol und Trocknen im Vakuum für die Analyse vorbereitet.

6.122 mg Sbst.: 13.590 mg CO₂, 1.922 mg H₂O. — 5.892 mg Sbst.: 13.080 mg CO₂, 1.850 mg H₂O. — 4.086 mg Sbst.: 0.38 ccm N (korrig.) (19°, 711 mm). — 2.468 mg Sbst.: 0.225 ccm N (korrig.) (18°, 716 mm).

0.2330 g Sbst.: 0.1360 g pikrinsaures Ammoniak (Graebe).

C₂₁H₁₅N₃O₇ (421.13). Ber. C 59.86, H 3.59, N 9.98.
Gef. » 60.54, 60.54, » 3.51, 3.51, » 9.94, 9.86.
Ber. Pikrinsäure 54.42.
Gef. » 54.33 (Graebe).

Nach Abspaltung der Pikrinsäure ließ sich ein Körper gewinnen, welcher mit dem von Ullmann¹⁾ beschriebenen Äthyliden-fluoren identisch ist. Dieses wurde nach seinen Angaben aus Fluorenon und Jodäthyl dargestellt, wobei man als Zwischenprodukt Diphenylen-äthyl-carbinol erhält. Dieses letztere liefert ein Pikrat, welches gelbe Nadeln vom Schmp. 155—156° bildet und nicht identisch ist mit dem unter I. erhaltenen Pikrat gleicher Zusammensetzung, wie ich durch die Mischprobe feststellte.

0.1464 g Sbst.: 13.4 ccm N (31°, 754 mm).

C₂₁H₁₇O₈N₃ (439.17). Ber. N 9.57. Gef. N 9.74.

Nach Ullmanns Vorschrift wurde aus dem Diphenylen-äthyl-carbinol durch Lösen in Eisessig und Kochen mit Salzsäure das Äthyliden-fluoren gewonnen. Das daraus erhaltene Pikrat schmilzt bei 154—155°, die Mischprobe mit meinem Präparat bei 154—155°. Der aus beiden Pikraten hergestellte Kohlenwasserstoff schmolz bei 100°, die Mischprobe bei 100°. Das daraus gewonnene Bromid schmolz bei 92—93°, die Mischprobe bei 92—93°. Beim Aufbewahren zersetzte

¹⁾ B. 38, 4107 [1905].

sich der Kohlenwasserstoff unter Bildung einer gelben, ölichen Flüssigkeit, wie dies schon von Dufresne¹⁾ beobachtet worden ist.

III. Darstellung und Eigenschaften der Fluoren-essigsäure (IX).

13.3 g Fluoren-oxalester ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit einer Lösung von 1.15 g Natrium ($\frac{1}{20}$ Mol.) in absolutem Alkohol erhitzt und 8.35 g Bromessigester ($\frac{1}{20}$ Mol.) zugegeben. Es war ein Farbenumschlag von dunkelbraun nach hellgelb zu beobachten. Die Lösung wurde noch 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei neutrale Reaktion eintrat. Sodann wurde der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm 20-pronzentiger Natronlauge $1\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und von unverändertem Fluoren abfiltriert, die neue Säure mit verdünnter Mineralsäure gefällt und durch nochmaliges Lösen in Soda und Wiederausfällen gereinigt. Sie ließ sich aus verdünntem Eisessig umkristallisieren und schmilzt bei $129-130^\circ$ unter vorherigem Erweichen.

0.1503 g Sbst.: 0.4458 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1348 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂ (224.10). Ber. C 80.32, H 5.39.
Gef. » 80.89, 80.72, » 5.28, 5.66.

Der Methylester entsteht durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Er erstarrte nach Tagen im Exsiccator und ließ sich dann aus Methylalkohol umkristallisieren und hat den Schmp. 60° unter Erweichen bei 58° .

0.1379 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ (238.12). Ber. C 80.63, H 5.92.
Gef. » 80.59, » 5.84.

Die Säure selbst wurde mit Natronkalk im Fraktionierkolben erhitzt, wobei ein gelbes Öl überging, das erstarrte. Die Masse wurde aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolz bei 46° und erwies sich mit Methyl-fluoren²⁾ identisch. Es ließen sich dabei auch kleine Mengen einer höher schmelzenden Substanz isolieren, die mit Fluoren identifiziert werden konnten.

Versuche zur Ringbildung.

Beim Erhitzen der Säure mit Chlorzink auf 160° konnten nur Schmieren neben unveränderter Säure gewonnen werden. Mit Thionylchlorid erhitzt verbleibt nach dem Verdunsten des überschüssigen Thionylchlorides ein ölicher

¹⁾ Bl. [4] 1, 1233—1238.

²⁾ Wislicenus und Densch, B. 35, 762 [1902].

Rückstand, der in Nitrobenzol aufgenommen und mit Aluminiumchlorid behandelt wurde. Nach dem Abblasen des Nitrobenzols erhielt man ein rosa gefärbtes Produkt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und bei der Zinkstaub-Destillation Fluoren lieferte.

2.24 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Fluoren-essigsäure wurden mit 2.08 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Phosphorpentachlorid erhitzt. Um wenigstens das Vorhandensein von Chlorid nachzuweisen, wurde ein Teil des nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorides verbliebenen Rückstandes in Benzol aufgenommen und in die Lösung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Die ausgeschiedene Masse wurde mit Soda verrieben und das Amid aus Benzol umkristallisiert. Es bildet feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 189°.

0.1554 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{15}H_{13}ON$ (223.1). Ber. N 6.28. Gef. N 6.24.

Ein anderer Teil des Chlorides wurde bis 200° erhitzt, wobei Salzsäure-Abspaltung eintrat; es entstand jedoch eine graue amorphe Masse, die nicht krystallisierte und bei der Zinkstaub-Destillation wiederum Fluoren gab.

IV. Darstellung und Eigenschaften der Fluoren-propionsäure (X).

13.3 g Fluoren-oxalester wurden mit einer Lösung von 1.15 g Natrium in Alkohol und 11.4 g β -Jod-propionsäureester wie unter III, beschrieben in Reaktion gebracht.

Die entstandene Säure bildet aus Eisessig und Wasser umkristallisiert weiße Nadeln, welche bei 144° schmelzen.

0.1490 g Sbst.: 0.4370 g CO_2 , 0.0790 g H_2O .

$C_{16}H_{11}O_2$ (238.14). Ber. C 80.62, H 5.93.

Gef. » 79.99, » 5.94.

Die Säure wurde mit Phosphorpentachlorid umgesetzt und das entstandene Chlorid in Ligroin gelöst mit Aluminiumchlorid behandelt. Auch hier konnte kein Ringschluß festgestellt werden.

V. Darstellung der Biphenyl-3-carbonsäure.

Je 5 g Acet-m-toluidin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit gasförmiger salpetriger Säure gesättigt, bis die grüne Farbe der Lösung nicht mehr zunahm. Die grüne Lösung wurde in eiskaltes Wasser gegossen und die Lösung nach Vereinigung mehrerer Portionen mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Benzollösung wurde diese sehr vorsichtig erwärmt, wobei stürmige Gasentwicklung auftrat. Das Benzol wurde dann abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Das bei 265—280° Übergehende wurde gesondert aufgefangen und mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert. In einer minimalen Menge wurde eine Säure erhalten, die bei 161—162° schmolz und sich somit als Biphenyl-3-carbonsäure erwies.