

3. Mesoweinsäure-urethan läßt sich verhältnismäßig leicht erhalten und reinigen. Aus Hexan-Aceton mehrmals umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 154°.

0.1309 g Sbst.: 0.3059 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 0.2218 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 7.9 ccm N (24°, 768 mm).

Ber. C 63.78, H 8.57, N 4.97.

Gef. » 63.73, 64.01, » 8.45, 8.68, » 5.15.

Lösungsmittel Aceton; c = 5.159; t = 21°; l = 2 cm.

| | C | D | E | F | $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ |
|------------|----------|----------|----------|----------|---------------------------------|
| α | — 1.16° | — 1.48° | — 1.94° | — 2.38° | — |
| $[\alpha]$ | — 11.24° | — 14.35° | — 18.80° | — 23.07° | 2.05 |

Lösungsmittel Chloroform: c = 3.64; t = 21°; l = 2 cm.

| | | | | | |
|------------|----------|----------|----------|----------|------|
| α | — 1.20° | — 1.50° | — 1.92° | — 2.38° | — |
| $[\alpha]$ | — 16.51° | — 20.63° | — 26.41° | — 32.74° | 1.98 |

Zusammenfassung.

Es sind *l*-Menthyl-urethane und *D*-*l*-Fenchyl-urethane der *d*-, *l*- und *i*-Weinsäure-äthylester dargestellt und ihre optischen Konstanten bestimmt worden. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmen mit den Forderungen des Prinzips der optischen Superposition wenigstens in erster Annäherung überein.

Es ist gezeigt worden, daß gewisse Anomalien in der Rotationsdispersion durch Superposition von Partialdrehungen bewirkt werden können, welche den einzelnen Aktivitätszentren des fraglichen Moleküls entsprechen.

Ende Juli 1913.

364. E. Besthorn: Über eine neue Klasse von Chinolin-Farbstoffen. III.

[Mitteilung aus d. Chem. Labor. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

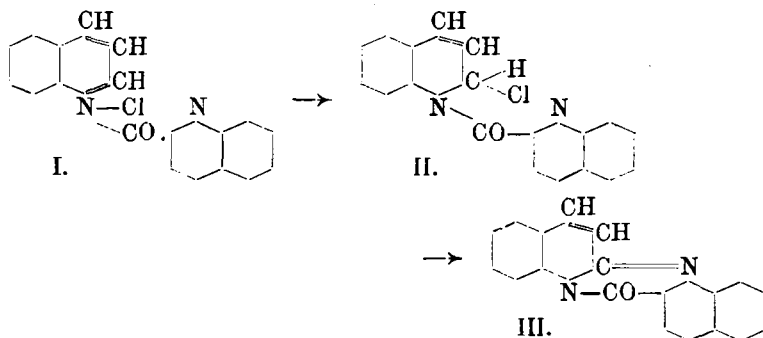
(Eingegangen am 14. August 1913.)

In zwei früheren Mitteilungen ¹⁾ habe ich zusammen mit meinem damaligen Mitarbeiter Dr. Ibele gezeigt, daß die gleichen Chinolin-Farbstoffe, sowohl beim Erhitzen von Chinolin- α -carbonsäuren mit Essigsäure- oder Benzoesäure-anhydrid als auch bei der Einwirkung

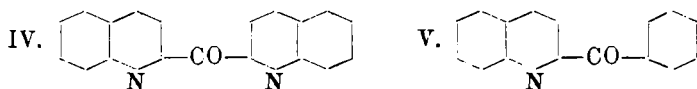
¹⁾ B. 37, 1236 [1904] und 38, 2127 [1905].

von Säurechloriden der Chinolin- α -carbonsäuren auf Chinolinkörper unter Abspaltung von Chlorwasserstoff gebildet werden. Da die letztere Reaktion die weitgehendste Anwendung gestattet und auch recht gute Ausbeuten liefert, habe ich sie, vor der Hand, hauptsächlich weiter verfolgt.

So einfach nun auch die Entstehung des Farbstoffs aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin erscheint, so schwierig ist es, die Atomverknüpfung für die Verbindung festzustellen. Vermutlich wird sich bei der Einwirkung von Chinaldinsäure-chlorid (1 Mol.) auf Chinolin (2 Mol.) zunächst der Körper I bilden, und aus ihm muß dann durch Salzsäureabspaltung der Farbstoff entstehen. Man kann annehmen, daß gemäß dem von Decker¹⁾ studierten Fall das Chloratom an das α -Kohlenstoffatom des einen Chinolinkerns wandert (II). Wie nun die Abspaltung der Salzsäure aus dieser Verbindung bei der Bildung



des Farbstoffes stattfindet, ist schwer zu erklären. Hr. Dr. Ibele²⁾ hat angenommen, daß dies in der Weise geschieht, wie es Formel III veranschaulicht. Wenn diese Formel ja auch analogielos erscheint, dadurch, daß in ihr ein Stickstoffatom angenommen wird, das mit fünf Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, und wenn ich dieselbe auch nur mit aller Reserve hier wiedergeben möchte, so lassen sich doch die bis jetzt gefundenen Reaktionen des Farbstoffes am besten an diesem Schema erklären. Jedenfalls ist es ausgeschlossen, daß dem Farbstoff die symmetrische Ketonformel IV zukommt. Die Halt-



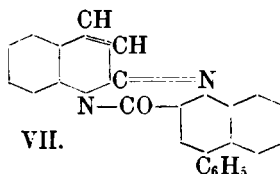
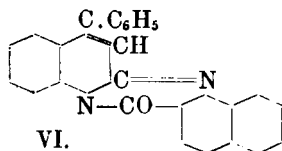
losigkeit dieser Formel darzutun, bildet den wesentlichen Teil dieser Mitteilung, da sie von verschiedenen Autoren³⁾ adoptiert wurde, ohne

¹⁾ B. 36, 2568 [1905].

²⁾ siehe dessen Dissertation, München 1905.

³⁾ H. Ley, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 31, und K. Gebhard, Z. Ang. 1909, 433.

daß sie unsererseits als die wahrscheinliche Formel je verfochten worden wäre. Im Gegenteil, wir haben sie immer als unwahrscheinlich hingestellt, und sie wurde noch dadurch auszuschließen gesucht, daß zum Vergleich das α -Chinolyl-phenylketon ¹⁾ V dargestellt wurde, welches ganz andre Eigenschaften als der Farbstoff aufwies.



Daß der Farbstoff eine asymmetrische Zusammensetzung hat, wurde nun folgendermaßen bewiesen.

Es wurde einerseits aus Chinaldinsäure-chlorid und γ -Phenyl-chinolin der Farbstoff VI und andererseits aus γ -Phenyl-chinaldinsäure-chlorid und Chinolin der Farbstoff VII dargestellt. Nimmt man nun — wie das hier geschehen ist — die Ibeleische Formel für den Farbstoff an, so ergibt sich ohne weiteres, daß die beiden Farbstoffe verschieden sein müssen, während dies bei Annahme der Ketoformel IV nicht der Fall wäre. Das Experiment hat nun ergeben, daß die beiden Farbstoffe tatsächlich verschieden sind. Diese Verschiedenheit tritt einesteils in Farbe und Krystallform der beiden Verbindungen zutage, dann aber — und das ist das Wichtigste — in ihrem verschiedenem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme ²⁾. Während der Farbstoff Formel VI dabei in γ -Phenyl-carbostyryl und Chinaldinsäure gespalten wird, entsteht aus Farbstoff Formel VII Carbostyryl und γ -Phenyl-chinaldinsäure. Durch diese Spaltung ist also endgültig festgestellt, daß dem Farbstoff nicht die Formel IV zukommen kann.

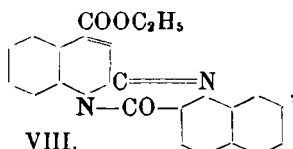
In den früheren Mitteilungen ³⁾ über die neuen Chinolin-Farbstoffe wurde wiederholt auf ihre eminente Unbeständigkeit gegen das Sonnenlicht hingewiesen. Man kann wohl sagen, daß sie von sämtlichen bekannten, organischen Farbstoffen die lichtempfindlichsten sind. Ich habe damit begonnen, die Umwandlungsprodukte der Farbstoffe, die sich bei der Belichtung ihrer Lösungen in Benzol bilden, zu untersuchen und habe gefunden, daß nur bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) eine Entfärbung der Lösung eintritt, daß es sich also um einen durch

¹⁾ B. 41, 2001 [1908].

²⁾ Vergl. auch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den gewöhnlichen Farbstoffe, B. 37, 1242 [1904].

³⁾ loc. cit.

das Licht katalytisch außerordentlich stark beschleunigten Oxydationsvorgang handelt. Hält man die Luft fern, so verändert sich die Farbstofflösung im Sonnenlichte nicht. Diesen Versuch habe ich in folgender Weise angestellt: Eine kalt gesättigte Lösung des Farbstoffs¹⁾ in Benzol wurde in eine Einschmelzröhre gebracht (man tut gut, wenn man ein Siedesteinchen hinzugibt) und die Röhre zu einer Capillare ausgezogen. Die Röhre wird nun im Wasserbade erhitzt, bis die Benzoldämpfe aus der Capillare austreten. Ist dies eine Zeitlang geschehen, so schmilzt man die Capillare zu. In einer so bereiteten Röhre hielt sich die Farbstofflösung monatelang unverändert, trotzdem dieselbe oft mehrere Stunden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Wird aber die Capillare abgebrochen, so daß Luft Zutreten kann, und nun die Röhre dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt nach wenigen Minuten, besonders beim Umschwenken, Entfärbung ein. Dieses Experiment ist so prägnant, daß es sich wohl zu einem Vorlesungsversuch eignen würde. Um die Umwandlungsprodukte, die bei der Belichtung (bei Luftzutritt) entstehen, kennen zu lernen, wurden die Farbstofflösungen entweder in der Sonne geschüttelt, oder sie wurden in eine Röhre gebracht und unter Sonnenbelichtung Luft durchgeleitet. In beiden Fällen trat nach kurzer Zeit Entfärbung der Lösung ein. Auf diese Weise habe ich den Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und γ -Phenyl-chinolin (VI) und einen Farbstoff, den ich aus Chinaldinsäure-chlorid und Cinchoninsäure-äthylester (VIII)



erhalten habe, untersucht. Im ersteren Falle konnte ich aus der entfärbten Benzollösung γ -Phenyl-carbostyryl, im letzteren α -Oxy-cinchoninsäure-äthylester isolieren. Im Sonnenlichte findet also bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) eine Oxydation des Farbstoffs statt; was außer dem Carbostyryl noch entsteht, konnte ich bis jetzt nicht feststellen, da es mir nicht gelang, aus den Schmieren einen kristallisierten Körper zu erhalten. Auf alle Fälle werde ich aber diese Versuche wieder aufnehmen, da sie für die Konstitutionsbestimmung des Farbstoffs von Wichtigkeit sind.

¹⁾ Es wurde hierzu ein Farbstoff verwandt, den ich aus Chinaldinsäurechlorid und Methyl-cinchotoxin dargestellt habe und der sich durch Schönheit der Farbe und Stärke der Fluorescenz besonders auszeichnet.

Vor kurzem ist es mir gelungen, mit Palladiummoor und Wasserstoff den Farbstoff in alkoholischer Lösung zu reduzieren. Ich habe dabei — allerdings vor der Hand in schlechter Ausbeute — ein schön krystallisiertes farbloses Reduktionsprodukt erhalten, das bei 153—154° unter Rotfärbung schmolz. Diese Substanz zeigt nur ganz schwache basische Eigenschaften, und es hat den Anschein, als ob keine Spaltung des Moleküls bei der Reduktion eingetreten wäre. Ich hoffe, daß die weitere Untersuchung dieses Reduktionsproduktes endlich Aufklärung über die Konstitution des Farbstoffes bringen wird.

Experimentelles.

γ -Phenyl-chinaldinsäure-chlorid.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde gerade so verfahren wie bei der Darstellung des Chinaldinsäure-chlorids¹⁾:

1 g nach W. Königs²⁾ dargestellter γ -Phenyl-chinaldinsäure wurde mit 8 ccm Thionylchlorid (mit Chinolin gereinigt) übergossen; die Säure geht in Lösung, es scheidet sich aber keine krystallinische Verbindung ab, wie dies bei der Darstellung des Chinaldinsäurechlorids der Fall ist. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade (Rückflußkühler) erfolgt lebhafte Salzsäureentwicklung. Nach Beendigung derselben (etwa nach $\frac{1}{2}$ Stunde) wurde das Thionylchlorid aus dem Ölbad (Temperatur 130—140°) abdestilliert und der flüssige Rückstand im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Dabei erstarrte das Öl krystallinisch. Nach 24-stündigem Verweilen im Vakuum wurde das Rohprodukt in trockenem Äther gelöst, die Lösung filtriert und vom Filtrat der Äther beinahe vollständig verdampft. Die konzentrierte Ätherlösung wurde in eine Kältemischung gebracht und die ausgeschiedenen Krystalle auf Ton getrocknet.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin wurde der Körper rein erhalten. Schmp. gegen 116° unter Rotfärbung. Löslichkeit: in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1930 g Sbst.: 0.0972 g AgCl.

$C_{16}H_{10}NOCl$. Ber. Cl 13.27. Gef. Cl 12.45.

Die Substanz ist gegen Luftfeuchtigkeit außerordentlich empfindlich, dadurch erklärt sich auch das ungenaue Resultat der Analyse. Nach der Analogie mit dem Chinaldinsäurechlorid ist es aber zweifellos, daß die Verbindung obige Zusammensetzung hat.

Farbstoffe aus γ -Phenyl-chinaldinsäure-chlorid und Chinolin.

γ -Phenyl-chinaldinsäurechlorid aus 2 g γ -Phenyl-chinaldinsäure wurde in Benzollösung mit 2 g Chinolin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden in einem gut verstopften Glase stehen ge-

¹⁾ B. 39, 2330 [1906].

²⁾ B. 19, 2428 [1886].

lassen. Hierauf wurde verdünnte Schwefelsäure zugegeben und das Benzol mit Wasserdampf übergetrieben. Der Farbstoff wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser mit verdünnter heißer Natronlauge behandelt; nach abermaligem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde er im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2.3 g. Um die Substanz krystallisiert zu erhalten, wurde sie im Extraktionsapparat zweimal mit 70 ccm Benzol umkrystallisiert. Es wurden so braunrote Krystalle mit lebhaftem Oberflächenglanz erhalten, die sich unter dem Mikroskop als langgestreckte Prismen erwiesen. Schmelzpunkt: liegt über 240° und ist unscharf. Der Farbstoff ist in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Äther, leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen sind von roter Farbe und zeigen die dieser Farbstoffgruppe charakteristische Fluorescenz.

0.1872 g Sbst.: 0.5726 g CO_2 , 0.0787 g H_2O . — 0.2038 g Sbst.: 15 ccm N (17° , 713 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 83.33, H 4.44, N 7.77.

Gef. „ 83.42, „ 4.70, „ 8.13.

Verhalten des Farbstoffes bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme.

0.5 g Farbstoff wurden mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10—12 Stunden auf 70 — 75° im Wasserbade erwärmt (SO_2 -Geruch!). Auf Zusatz von Wasser (Abkühlen!) ging fast alles in Lösung, von etwas Ungelöstem wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur schwachen alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Dabei entstand ein weißer Niederschlag (Na-Salz der γ -Phenyl-chinaldinsäure); von diesem wurde abfiltriert und in das klare Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Es fielen haarfeine, farblose Nadelchen aus, die in Äther aufgenommen wurden. Beim Konzentrieren der Ätherlösung schieden sich farblose Kryställchen aus, die alle Eigenschaften des Carbo-styrils zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 195° und denselben Schmelzpunkt zeigte auch die Mischprobe. Aus dem oben erwähnten Na-Salz der γ -Phenyl-chinaldinsäure wurde die freie Säure dargestellt und als solche identifiziert.

Farbstoff aus Chinaldinsäure-chlorid und γ -Phenyl-chinolin.

Zur benzolischen Lösung von Chinaldinsäurechlorid, das aus 1 g (1 Mol.) Chinaldinsäure bereitet war, wurden 2 g (2 Mol.) γ -Phenyl-chinolin¹⁾, ebenfalls in Benzol gelöst, zugegeben. Hierauf wurde

¹⁾ Koenigs und Nef, B. 19, 2430 [1886].

2 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach dieser Zeit hatten sich an den Wandungen des Gefäßes Farbstoffkrystalle abgeschieden. Es wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Die weitere Behandlung des Farbstoffes geschah in derselben Weise wie beim vorhergehenden Farbstoffe. Das Rohprodukt, 1.6 g, wurde ebenfalls zweimal im Extraktionsapparat aus Benzol umkrystallisiert: braunrote Krystalle von lebhaftem, metallischem Flächenreflex, unter dem Mikroskop langgestreckte Tafeln. Schmelzpunkt unscharf über 240°. Löslichkeit ganz ähnlich, wie beim vorhergehenden Farbstoff, auch die Farbe der Lösungen diesem sehr ähnlich.

0.2570 g Sbst.: 0.7865 g CO₂, 0.1046 g H₂O. — 0.1944 g Sbst.: 13.8 ccm N (15°, 721 mm).

C₂₅H₁₆N₂O. Ber. C 83.33, H 4.44, N 7.77.

Gef. » 83.45, » 4.55, » 7.98.

Verhalten des Farbstoffes beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme.

0.5 g Farbstoff wurden mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade 6—7 Stunden auf 70° erwärmt (SO₂-Geruch!). Die Reaktionsmasse wurde unter Abkühlen mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich ein mißfarbiger Niederschlag aus: er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrere Male, zuletzt unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkrystallisiert. Farblose gut ausgebildete Krystalle, die alle Eigenschaften des von Camps¹⁾ aus Acetyl-o-amido-benzophenon dargestellten γ -Phenyl-carbostyrils zeigten. Schmp. 255—256°²⁾; den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch die Mischprobe. Im Filtrat von dem oben erwähnten Niederschlag konnte Chinaldinsäure durch Schmelzpunkt (156°) und Mischprobe nachgewiesen werden.

Farbstoff aus Chinaldinsäure-chlorid und Cinchoninsäure-äthylester.

Das Säurechlorid aus 1.5 g Chinaldinsäure wurde mit 2.7 g Cinchoninsäureäthylester³⁾ in Benzollösung zusammengebracht und etwa 3—4 Stunden im Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Hierauf wurde das Benzol größtenteils abgedampft, die sich ausscheiden-

¹⁾ Ar. 237, 683.

²⁾ Camps gibt den Schmelzpunkt zu 259° an. Ich habe den Körper genau nach den Angaben von Camps dargestellt und habe den Schmelzpunkt zu 256° gefunden.

³⁾ Beilstein, III. Aufl. Bd. IV., S. 346.

den Krystalle wurden abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute 2.7 g. Das Rohprodukt wurde erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Sodalösung behandelt.

Die so erhaltene braunrote Masse wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 1.9 g. Für die Analyse wurden diese 1.9 g Farbstoff zweimal im Extraktionsapparat aus Benzol umkrystallisiert. Feine Nadelchen mit grünlichem metallischem Flächenreflex. Unter dem Polarisationsmikroskop langgestreckte Prismen mit äußerst intensivem reingelbem Oberflächenreflex, doppeltbrechend.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 238°.

0.1808 g Subst.: 0.4926 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.1865 g Subst.: 14.1 ccm N (23°, 723 mm).

C₂₂H₁₆N₂O₃. Ber. C 74.16, H 4.49, N 7.86.

Gef. » 74.30, » 4.62, » 8.09.

Der Farbstoff¹⁾ ist schwer löslich in Äther und ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol. Die Lösungen sind von blautichig roter Farbe und zeigen prachtvoll Fluorescenz.

Veränderung des Farbstoffs aus Chinaldinsäure-chlorid und Cinchoninsäure-äthylester im Sonnenlichte bei Gegenwart von Luft.

1 g fein zerriebener Farbstoff wurde in 500 ccm trockenem Benzol suspendiert und in einer geräumigen Flasche auf der Schüttelmaschine im Sonnenlichte geschüttelt. Nach etwa 1/2 Stunde war Entfärbung der Lösung eingetreten²⁾; sie wurde filtriert und von dem Filtrat wurde das Benzol vollständig im Vakuum abdestilliert. Der aus dem dunkel gefärbten Rückstande sich ausscheidende Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen — 0.3 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren, zuletzt unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle, wurden farblose Kryställchen erhalten, die bei 205—206° schmolzen. Sie zeigten vollkommene Übereinstimmung mit den von W. Koenigs dargestellten α-Oxy-cinchoninsäure-äthylester³⁾, den ich mir zum Vergleich aus α-oxy-cinchoninsäurem Silber⁴⁾ und Jodäthyl nach Koenigs darstellte. Die Mischprobe schmolz ebenfalls bei 205—206°. Was

¹⁾ Während der einfache Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin sich beim Aufbewahren im Präparatengläschen sehr bald verändert, indem er verwittert und mißfarbig wird, hält sich der Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Cinchoninsäureäthylester jahrelang unverändert.

²⁾ Der Farbstoff löst sich in den 500 ccm Benzol nicht gleich auf, er geht aber beim Schütteln nach und nach in Lösung.

³⁾ B. 16, 2155 [1883].

⁴⁾ Eine Probe von α-Oxy-cinchoninsäure wurde mir seinerzeit von Prof. Koenigs in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

außerdem bei der Lichtreaktion aus dem Farbstoff noch entstanden war, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Veränderung des Farbstoffs aus Chinaldinsäure-chlorid und γ -Phenyl-chinolin im Sonnenlichte bei Luftzutritt.

Etwas von dem feingepulverten Farbstoffe wurde in einer Glasröhre (Einschmelzröhre) mit Benzol übergossen, unter Sonnenbelichtung wurde trockne Luft durchgeleitet. Der anfangs ungelöste Teil des Farbstoffs geht mit der Zeit in Lösung und es resultiert schließlich eine fast farblose Flüssigkeit, in der eine geringe Menge eines rötlich gefärbten Niederschlags abgeschieden ist. Von letzterem wird abfiltriert und vom Filtrat wird das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus Alkohol unter Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert und es wurden so farblose Krystalle erhalten, die bei 255—256° schmolzen und alle für das γ -Phenyl-carbostyryl angegebenen Eigenschaften hatten. Eine Mischprobe schmolz ebenfalls bei 255—256°. Was aus der andren Hälfte des Farbstoffmoleküls geworden war, konnte auch hierbei bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Jedenfalls sollen die Versuche mit mehr Material wiederholt werden.

365. Wilhelm Wislicenus und Alexander Ruthing: Zur Kenntnis der Diphenylen-essigsäure (Fluoren-9-carbonsäure).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August 1913.)

Vor einiger Zeit wurde in einer kurzen Bemerkung auf die Unbeständigkeit der Diphenylen-essigsäure in wäßrig-alkalischer Lösung aufmerksam gemacht¹⁾. Solche Lösungen trüben sich, auch wenn sie klar filtriert waren, nach einiger Zeit und scheiden einen krystallinischen Niederschlag ab.

Diese Zersetzlichkeit ist wahrscheinlich auch die Veranlassung für eine Angabe von Delacre²⁾ gewesen, welcher fand, daß »die Diphenylen-essigsäure sich schwer in Alkali löse; wenigstens sei die Erscheinung nicht so glatt wie gewöhnlich«. Offenbar sind es Zersetzungsprodukte, welche beim Lösungsversuch zurückbleiben und auf diese Weise die tatsächlich nicht vorhandene Schwerlöslichkeit in Alkali vortäuschen.

Nach den Angaben von Wislicenus und Ruß sollen sich die Lösungen der diphenylen-essigsäuren Salze unter Abscheidung von Fluoren zersetzen. Das ist aber in dieser allgemeinen Form nicht richtig. Hr. R. Weißgerber hat uns zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß sich vielmehr unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Fluorenon bildet. Bei einer näheren Unter-

¹⁾ W. Wislicenus, K. Ruß, B. 43, 2728 [1910].

²⁾ Bl. [3] 27, 876 [1902].