

3. Werden ebenso drei Benzolreste durch Methin verbunden, so entsteht Triphenylmethan,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Gruppe XXVIII).

4. Sodann können Benzolkerne durch zwei oder mehrere Kohlenstoffatome verbunden sein, wie im Dibenzyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$  (Gruppe XXIX).

Von allen sub 1. bis 4. genannten Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder Homologe ab; alle (mit Ausnahme des Diphenyls) haben wie das Toluol theils Benzol-, theils Methancharakter (Diphenyl nur Benzolcharakter) und bilden völlig analoge Derivate, wie die Benzolkohlenwasserstoffe im engeren Sinne.

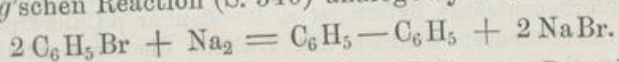
5. Weiter können Benzolkerne derartig sich zusammen gruppieren, dass ihnen je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam, dass sie mit diesen gewissermaassen verschmolzen sind (s. u. Naphtalin und Anthracen, Gruppe XXX etc.). Treten so ein Benzol- und ein Tetramethylenring zusammen, so gelangt man zum Inden (Gruppe XXX, Anhang).

6. Auch kann eine solche Verschmelzung zwischen einem Benzolkern und einem gemischten Ringsystem, wie Pyrrol, Furan, Thiophen (siehe Indigo und Cumaron), oder auch zwischen zwei derartigen gemischten Systemen eintreten (s. Thiophten). Vgl. Gruppe XXXII.

## XXVI. Diphenylgruppe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

1. Diphenyl,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  (Fittig 1862). Behandelt man Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium, so vollzieht sich eine der Fittig'schen Reaction (S. 340) analoge Synthese von Diphenyl:



Diphenyl entsteht ferner beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren und wird so dargestellt. Es ist auch im Steinkohlentheer enthalten. — Grosse, farblose Blätter, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sm.-P.  $71^\circ$ , S.-P.  $254^\circ$ .

Diphenyl wird durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt, indem ein Benzolkern bis auf das an den anderen direct gebundene Kohlenstoffatom fortoxydirt wird. Hieraus wie aus seiner Synthese folgt die Constitutionsformel des Diphenyls zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$ .



## U e b e r s i c h t.

1. *Diphenyl*,  $C_6H_5-C_6H_5$ , =  $C_{12}H_{10}$ 

p-Chlordiphenyl . . .	$C_{12}H_9Cl$	p-p-Dichlordiphenyl	$C_{12}H_8Cl_2$
o-, p-Nitrodiphenyl . . .	$C_{12}H_9(NO_2)$	{ $\alpha$ = p-p-} Dinitrodi- { $\beta$ = o-p-} phenyl	$C_{12}H_8(NO_2)_2$
Amidodiphenyl . . .	$C_{12}H_9(NH_2)$	{(p-p-) = <i>Benzidin</i> {(o-p-) = Diphenylin}	$C_{12}H_8(NH_2)_2$
		<i>Carbazol</i> . . . . .	$C_6H_4 > N$ $C_6H_4 > N$
Diphenylol . . . . .	$C_{12}H_9(OH)$	Diphenole . . . . .	$C_{12}H_8(OH)_2$
		Diphenylenoxyd . . . . .	$C_6H_4 > O$ $C_6H_4 > O$
Cyandiphenyl . . . . .	$C_{12}H_9(CN)$	Dicyandiphenyl . . . . .	$C_{12}H_8(CN)_2$
Diphenylcarbonsäure	$C_{12}H_9(CO_2H)$	<i>Diphenyldicarbon.</i>	$C_{12}H_8(CO_2H)_2$
		2. Phenyltolyle, $C_6H_5-C_6H_4 \cdot CH_3$ ,	
		3. Ditolye, $C_6H_4(CH_3)-C_6H_4(CH_3)$ ,	
		4. Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$ ,	
		5. Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ etc.	

## Derivate des Diphenyls.

Siehe Uebersicht, und *Schultz*, A. 207, 311.

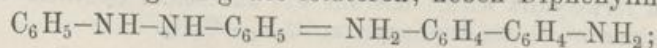
Das Diphenyl ist in ähnlicher Weise wie das Benzol Mutterkohlenwasserstoff für eine ausgedehnte Reihe von Derivaten.

Schon der Eintritt *eines* Substituenten bedingt *Isomerien*, da derselbe zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste in o-, m- und p-Stellung treten kann. Um so mehr können isomere Biderivate des Diphenyls existiren, und zwar sowohl o-o-, p-p- etc. wie o-p-etc.-Verbindungen. Die *Constitution* derselben ist durch Synthese oder auch aus den bei der Oxydation entstehenden Producten zu erschliessen. Ein gechlortes Diphenyl,  $C_{12}H_8Cl$ , welches durch Oxydation mit Chromsäure p-Chlorbenzoësäure liefert, ist z. B. offenbar p-Chlordiphenyl.

Die Substituenten nehmen mit Vorliebe die Para-Stellung, bei Biderivaten die p-p- (und in geringerem Maasse auch o-p-) Stellung ein.

**Benzidin**, *Di-p-Diamidodiphenyl*,  $C_6H_4 \cdot NH_2$ , =  $C_{12}H_8(NH_2)_2$   
 $C_6H_4 \cdot NH_2$

(*Zinin* 1845). Entsteht aus dem Di-p-dinitrodiphenyl (dem directen Nitrirungsproduct des Diphenyls) durch Reduction; ferner durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol (unter molecularer Umlagerung des letzteren, neben Diphenylin, s. u.)





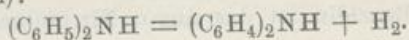
demgemäss auch direct aus Azobenzol beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Farblose, seideglänzende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen; Sm.-P. 122°; sublimirbar.

Zweiwerthige Base, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Sulfates,  $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot SO_4H_2$ , in Wasser, wie durch verschiedene Farbreactionen charakterisirt ist.

Das Benzidin besitzt wie einige homologe und analoge Basen (o-Tolidin, o-Dianisidin etc.) für die Farbstoffindustrie grosse Wichtigkeit, da es durch Diazotiren und Paaren mit Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren etc. Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle direct zu färben vermögen („substantive“ Farbstoffe). Zu diesen gehört das mittelst Naphthionsäure dargestellte **Congo** und das mittelst Salicylsäure dargestellte **Chrysamin G**.

Das isomere **Diphenylin** entsteht aus o-p-Dinitrodiphenyl, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzidins aus Azobenzol. Nadeln, Sm.-P. 45°. Sein Sulfat ist leicht löslich.

**Carbazol**,  $C_{12}H_9N$ , =  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ >NH \\ C_6H_4 \end{matrix}$ , das Imid des Diphenyls, ist im Steinkohlentheer (wie im Rohanthracen) enthalten. Es entsteht z. B. beim Destilliren von o-Amidodiphenyl über schwach glühenden Kalk, sowie beim Ueberhitzen der Dämpfe von Diphenylamin (wie Diphenyl aus Benzol):



Farblose Blättchen, in kaltem Alkohol wenig löslich, Sm.-P. 238°. Destillirt unzersetzt und ist durch grosse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bildet eine Acetyl-, eine Nitroverbindung etc. Der Stickstoff steht in Diorthostellung; es erscheint daher wie das Indol (Umwandlung in Indol: B. 26, 2006) als ein Pyrrolderivat (s. d.) und besitzt in der That überraschende Analogien mit Pyrrol (B. 21, 3299). Ist überführbar in **p-Diamidocarbazol**,  $C_{12}H_7N(NH_2)_2$ ; Constitut. B. 25, 128; aus diesem entsteht durch Paarung mit Salicylsäure der substantive Farbstoff „**Carbazolgelb**“.

**Benzidin-mono-, di- etc. -sulfosäuren**, z. B.

$C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$ , sind z. Th. technisch von Interesse, desgl. das durch geeignete Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzidin entstehende **Benzidinsulfon**,  $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_2)$ , und **Sulfosäuren** desselben.

Die **Dioxydiphenyle**,  $C_{12}H_8(OH)_2$ , von denen vier isomere Modificationen bekannt sind, entstehen theils aus Benzidin durch Diazotirung, theils aus Diphenyldisulfosäure durch Kalischmelze, endlich aus Phenol durch Schmelzen mit Kali oder Oxydation mit Permanganat (Wasserstoffabspaltung unter Verknüpfung zweier Benzolreste).

**Diphenylenoxyd**,  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ >O \\ C_6H_4 \end{matrix}$ , durch Destillation von Phenol

mit Bleioxyd erhalten; vgl. a. B. 25, 2745. Unzersetzt destillirende Blättchen.



**Hexaoxydiphenyl**,  $C_{12}H_4(OH)_6$ , silberglänzende Blättchen, in Kali mit schön blauvioletter Farbe löslich, ist die Muttersubstanz des **Coerulignons**, **Cedrivets**,  $C_{16}H_{16}O_6$ , welches bei der Reinigung von rohem Holzessig mit chromsaurem Kali entsteht und aus dem Dimethylpyrogallol des Buchenholztheers (S. 404) durch Oxydation mit Ferricyankalium resultirt. Stahlblaue, feine Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Geht durch Zinn und Salzsäure in **Hydrocoerulignon**, gleich **Tetramethylhexaoxydiphenyl** über, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl und Hexaoxydiphenyl gespalten wird (*Liebermann*).

**Carbonsäuren** des Diphenyls entstehen 1) aus den zugehörigen Cyaniden, welche ihrerseits aus Sulfosäuren des Diphenyls durch Destillation mit Cyankalium erhalten werden; so die **Diparadiphenyldicarbonsäure**,  $C_{12}H_8(CO_2H)_2$ , ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, weisses Pulver; 2) durch Oxydation von Phenanthren und ähnlichen Verbindungen, z. B. **Diphensäure**,  $C_6H_4 \cdot CO_2H$ , eine Diortho-Verbindung, in genannten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 229°. Sie sind zweibasische Säuren, die durch Erhitzen mit Natronkalk in Diphenyl übergehen.

2. Die **Homologen** des Diphenyls sind wie letzteres mittelst der **Fittig'schen** Reaction erhalten worden.

Analog dem Benzidin ist das aus o-Nitrotoluol (Azotoluol) darstellbare

**o-Tolidin**,  $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2$ , Sm.-P. 128°, dessen Diazverbindung sich mit Naphthionsäure zum rothen, substantiven Farbstoff **Benzopurpurin 4 B** vereinigt. In analoger Weise leitet sich von dem

**Dianisidin** oder **o-Dimethoxybenzidin**,  $C_{12}H_6(O \cdot CH_3)_2(NH_2)_2$ , durch Combination mit  $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -sulfosäure (s. d.) das **Benzazurin G**, ein blauer, substantiver Farbstoff, ab.

### Anhang.

Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht **Diphenylbenzol**,  $C_6H_4(C_6H_5)_2$ . Flache Nadeln, Sm.-P. 205°; oxydirbar zu Diphenylmonocarbonsäure und Terephtalsäure.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Acetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ , entsteht, analog der Mesitylenbildung aus Aceton, **Triphenylbenzol**,  $C_6H_3(C_6H_5)_3$  (1:3:5). Rhombische Tafeln.

**Dithiänyl**,  $(C_4H_3S)_2$ , ist das Analogon des Diphenyls in der Thiophenreihe. Vgl. B. 27, 1741.