mit Säuren gefällte Körper blieb ölig und besitzt einen unangenehmen Geruch. Der Aethyläther wie der Acetyläther wurden gleichfalls nur flüssig erhalten. Ebenso erhielt ich ein öliges Phenylhydrazon.

3) Ueber einige Diphenylderivate;

von *Joseph Kaiser*.

Folgende Untersuchung über Derivate des Diphenyls wurde in der Absicht unternommen das Phenylanthrachinon darzustellen. Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Diphenyl erhielt ich nach der Methode von Friedel und Crafts die Diphenylphtaloylsäure $\text{HOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, doch gelang es mir bisher nicht dieselbe in Phenylanthrachinon überzuführen. Ich werde in der folgenden Arbeit die Diphenylphtaloylsäure beschreiben. Ferner habe ich die o- und p-Diphenylcarbonsäure nach der Methode von Sandmeyer dargestellt und endlich noch das Paraoxydiphenyl aus p-Amidodiphenyl untersucht und mit demjenigen aus der Diphenylsulfonsäure, welche p-Diphenylcarbonsäure liefert, verglichen, weil den bisher vorliegenden Angaben nach die aus diesen beiden Körpern erhaltenen Oxydiphenyle nicht identisch sind (vergl. Handbuch von Beilstein II, 572). Es hat sich nun, wie zu erwarten war, ergeben, daß p-Amidodiphenyl und die einzige bekannte Diphenylsulfonsäure dasselbe Oxydiphenyl liefern.

Diphenylphtaloylsäure,

Eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Mengen der zur Gewinnung dieser Säure nöthigen Substanzen ergaben bei

Anwendung folgender Verhältnisse die besten Ausbeute. Es wurden 6 Th. Diphenyl, 3 Th. Phtalsäureanhydrid und 4 Th. Chloraluminium angewandt, welche 3 Th. rohe Diphenylphtaloylsäure und 3,5 Th. zurückgewonnenes Diphenyl lieferten. Das Diphenyl und das Phtalsäureanhydrid wurden in einem Kolben auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich in kleinen Mengen das Chloraluminium zugegeben. Es entweicht viel Salzsäure und die Masse färbt sich grün. Bei Anwendung von 30 bis 50 g Diphenyl war die Reaction nach etwa zweistündigem Erwärmen vollendet. Es wurde dann mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, erwärmt, warm filtrirt und mit warmem Wasser zum Entfernen des Chloraluminiums und der unveränderten Phtalsäure ausgewaschen. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron behandelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Diphenylphtaloylsäure scheidet sich in Form etwas bräunlich gefärbter Flocken aus. Der Rückstand wird mit Benzol zur Wiedergewinnung des Diphenyls extrahirt, welches man destillirt und dann wieder verwenden kann.

Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels, wie Ligroïn, zu dem Gemenge von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid bei obiger Darstellung gab ein weniger gutes Resultat. Zur Reinigung wurde die Diphenylphtaloylsäure nochmals in Natriumcarbonat gelöst, dann gefällt und, um alle Phtalsäure zu entfernen, gut mit heifsem Wasser ausgekocht und ausgewaschen. Die so erhaltene Säure schmolz bei 210 bis 115°, war aber noch nicht rein, da bei der Analyse zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde.

Berechnet	<u>Gefunden</u>	
79,47	77,30	76,43
4,63	4,71	4,59.

Die Säure wurde in das Calciumsalz übergeführt, und die aus heifser concentrirter Lösung sich absetzenden Krystalle mit

Salzsäure zersetzt. Es wurde so eine Diphenylphtaloylsäure erhalten, welche bei 220° schmolz und bei der Analyse richtige Zahlen gab :

C	79,57,
H	4,54.

Die Diphenylphtaloylsäure ist in Wasser nur sehr wenig, aber reichlich in heifsem Alkohol, in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Aus diesen Lösungen erhält man sie in Form farbloser Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit intensiv rother Farbe. Wasser scheidet aus dieser Lösung die Säure wieder aus. Erwärmt man aber bis auf 100°, so wird durch Wasser nichts mehr gefällt; es scheinen sich daher unter diesen Bedingungen Sulfonsäuren zu bilden. Da also kein Phenylanthrachinon erhalten wurde, so versuchte, dieses durch Phosphorchlorid aus Diphenylphtaloylsäure zu gewinnen; es war eine gelbe, in Natriumcarbonat unlösliche harzige Masse entstanden, aus der kein krystallisirter Körper isolirt werden konnte.

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin erhält man aus Diphenylphtaloylsäure die unten beschriebenen Derivate.

Salze der Diphenylphtaloylsäure.

Calciumsalz, $(C_{20}H_{13}O_3)_2Ca$, setzt sich aus den heißen concentrirten Lösungen krystallinisch ab. Es verliert beim Erwärmen bis 160° nichts an Gewicht und ist auch der Calciumbestimmung nach wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6,23	6,52 6,20.

Das *Baryumsalz* ist weniger löslich wie das Calciumsalz.

Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{13}O_3Ag$, wurde in Form eines weissen, voluminösen Niederschlages erhalten, der wenig in kaltem und etwas reichlicher in heifsem Wasser löslich ist.

	Berechnet	Gefunden
Ag	26,40	26,10.

Der *Methyläther* wurde aus der Säure durch Behandeln mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff als syrupartige Masse erhalten. Aus Ligroin schied er sich bei langsamem Verdampfen in Form eines weissen krystallinischen Pulvers aus, welches bei 85 bis 90° schmilzt.

Hydrazon der Diphenylphtaloylsäure.

Dieses Hydrazon wurde sowohl beim Erhitzen der Säure mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin auf 160°, wie beim Erwärmen beider Substanzen in alkoholischer Lösung erhalten, dagegen wurde es nicht beim Vermischen von Phenylhydrazinchlorhydrat mit diphenylphtaloylsaurem Natrium gebildet. Man erhält es am besten nach dem ersten Verfahren, d. h. Erhitzen ohne Alkohol auf 160° (1 bis 2 Stunden), wobei sich aus der flüssigen Masse Wasserdampfbläschen entwickeln. Das erhaltene Product wurde mit angesäuertem Wasser behandelt und das Ungelöste aus Alkohol krystallisirt. Es schieden sich feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 194° aus, deren Zusammensetzung der Formel

entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	83,42	83,77
H	4,81	4,86
N	7,48	7,58.

Das Hydrazon löst sich selbst beim Kochen nicht in Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Bildung und Constitution desselben entsprechen den Hydrazonen der Acetophenon-o-carbonsäure und der o-Benzoylbenzoësäure.

Acetoxim.

Dasselbe wurde durch Erhitzen von diphenylphtaloylsaurem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung

während 18 bis 20 Stunden dargestellt. Dagegen war es beim Vermischen wässriger Lösungen dieser beiden Salze in der Kälte nicht entstanden. Das Acetoxim bildet Blättchen, schmilzt bei 180°, löst sich wenig in Alkohol und sehr leicht in Chloroform. Alkalien lösen es langsam beim Erwärmen; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. Die Zusammensetzung entspricht der Formel :

	Berechnet	Gefunden
C	80,27	80,59
H	4,85	4,61
N	4,68	4,75.

Darstellung der o- und p-Diphenylcarbonsäure nach der Methode von Sandmeyer.

Das o- und das p-Nitrodiphenyl wurden nach den Angaben von Hübner*) dargestellt; dabei bestand $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der erhaltenen Nitroderivate aus der Orthoverbindung. Da über die Zusammensetzung des bei der Sandmeyer'schen Reaction entstehenden Niederschlags noch wenig Angaben vorliegen, so habe ich bei dieser Gelegenheit denjenigen untersucht, der aus p-Amidodiphenyl entsteht. Der gelblichrothe Niederschlag, welcher aus dem Chlorür des Diazodiphenyls und Kupferchlorür entstanden war, wurde möglichst rasch filtrirt, etwas ausgewaschen und zwischen Papier ausgeprefst. Im Exsiccator getrocknet gab er bei der Analyse folgende Zahlen :

Cu	22,1	20,0
Cl	18,6	18,2.

*) Diese Annalen **209**, 341.

Diesen Zahlen entspricht, wenn auch nur annähernd, doch am besten die Formel

für welche die Rechnung verlangt :

Cu	20,1
Cl	22,5.

Darstellung der *Diphenyl-p-carbonsäure*. — p-Amido-diphenyl wurde mit verdünnter Salzsäure (2 Mol.) übergossen, wobei das meiste Chlorhydrat ungelöst blieb, dann wurde die betreffende Menge Nitrit zugegeben, wobei gut mit Eis gekühlt wurde. Nach einer Stunde war alles gelöst, worauf die Lösung des Diazodiphenyls in die auf 90° erwärmte Lösung des Kaliumkupfercyanürs gegossen und nachdem alles zugegeben war, noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Nach dem Erhalten war das vorher flüssige Cyanid fest geworden. Dasselbe wurde mit alkoholischem Kalihydrat verseift und so eine Säure erhalten, welche genau mit der von G. Schultz beschriebenen Diphenyl-p-carbonsäure übereinstimmte. Aus 2,6 g der Base hatte ich 1,6 g Säure erhalten.

Die Darstellung der *o-Diphenylcarbonsäure* aus o-Amido-diphenyl verlief weniger glatt und war eine viel längere Zeit nothwendig, um das Cyanid zu verseifen. Die erhaltene Säure schmolz bei 111° und stimmte in ihren Eigenschaften vollkommen mit der von Fittig und Ostermayer aus Diphenylenketon erhaltenen überein. Ich habe noch constatirt, dafs dieselbe durch Behandeln mit Schwefelsäure in Diphenylenketon übergeht. Da letzteres nach Graebe durch Jodwasserstoff Fluoren liefert, so läfst sich also mit Benutzung obiger Synthese der o-Diphenylcarbonsäure vom Diphenyl ausgehend Fluoren synthetisch erhalten ohne Benutzung pyrogener Reactionen.

p-Oxydiphenyl, $C_{12}H_{10} \cdot OH$.

Latschinoff (1873)*) hatte durch Schmelzen der Diphenylsulfonsäure ein Oxydiphenyl vom Schmelzpunkt 164 bis 165° dargestellt. Da nun Doebner aus derselben Sulfonsäure die *p*-Diphenylcarbonsäure erhielt, so war die Annahme gerechtfertigt, daß dieses Oxydiphenyl ein Paraderivat sei. Das *p*-Amidodiphenyl lieferte aber Hübner (1881)**) ein bei 151 bis 152° schmelzendes Oxydiphenyl. Es schien mir daher wichtig, letztere Darstellung zu wiederholen. Ich verfuhr anfangs nach den Angaben von Hübner, fand aber, daß man besser so verfährt, wie bei der Darstellung von Kresol nach Tiemann und Schotten. 5 Th. *p*-Amidodiphenyl wurden in 200 cbcm verdünnter Schwefelsäure, welche 3,2 g SO_4H_2 enthielt, gelöst und 2 g Natriumnitrit zugegeben. Die Lösung wurde einige Stunden sich selbst überlassen und dann langsam durch Einleiten von Wasserdampf erwärmt und mit Wasserdampf überdestillirt. Das so gewonnene Oxydiphenyl schmolz bei 160 bis 162°. Daß dasselbe mit dem Oxydiphenyl von Latschinoff übereinstimmt, geht aus allen sonstigen Eigenschaften hervor. Das von mir dargestellte Oxydiphenyl liefert sowohl einen Benzoyläther wie ein Nitroderivat, welches den von Latschinoff beschriebenen Verbindungen entspricht. Wie Hübner angiebt, löst es sich mit grüner Farbe in Schwefelsäure; doch muß ich die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen als ziemlich schwer bezeichnen, wie dies auch von Latschinoff geschehen.

Der Benzoyläther bildet farblose Tafeln, welche bei 150° schmelzen und wenig in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Toluol löslich sind.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 194.

) Diese Annalen **200, 348.

Das bisher nicht beschriebene *Acetylderivat*, $C_{12}H_9.COOCH_3$, bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 88 bis 89°.

Monitrooxydiphenyl, $NO_2.C_{12}H_8OH$. — Diesen bei 67 bis 68° schmelzenden, von Latschinoff beschriebenen Körper habe ich neben Oxydiphenyl bei der Darstellung von Oxydiphenyl nach Hübner's Angabe erhalten und um sicher festzustellen, dafs ein Mononitroderivat vorliegt, analysirt.

	Berechnet	Gefunden
N	6,51	7,07.

Alle Eigenschaften entsprechen genau den Angaben von Latschinoff über das von ihm aus seinem Oxydiphenyl erhaltene Nitrooxydiphenyl.

Ueber das Uranylchromat und einige seiner Doppelsalze;

von J. Formánek.

(Eingelaufen den 6. Januar 1890.)

Vor einigen Jahren hat A. Wiesner eine vorläufige Mittheilung über Uranylkaliunchromate publicirt*), wonach sich beim Vermischen der Lösungen von Uransalzen mit Kaliunchromat keineswegs Uranylchromat, wie Berzelius angegeben, sondern eine Doppelverbindung desselben mit dem verwendeten Kalichromate bildet. Nachdem die Analysen dieser Uranylkaliunchromate bis auf eine einzige Ausnahme ziemlich complicirte Formeln geliefert haben und Wiesner zum Schlusse seiner Mittheilung die Ansicht ausgesprochen hat, dafs die von ihm untersuchten Präparate wahrscheinlich

*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1882, 332.