

Ueber Carbonyldiphenyloxyd und Oxydiphenylenketon, zwei aus Salicylsäure entstehende Ketone ($C_{12}H_8O$)CO, und deren Derivate;

von

R. Richter.

Die erstere, in der Ueberschrift Carbonyldiphenyloxyd genannte Verbindung wurde zuerst von Kolbe und Lautemann¹⁾ gelegentlich ihrer Untersuchung: „Ueber die Constitution und Basicität der Salicylsäure“ beobachtet, jedoch nicht näher erforscht; dieser Körper ist Nebenprodukt der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron. Bei genauerem Studium dieser Reaction gelang es mir, grössere Mengen davon darzustellen, sowie andere Wege zu seiner Gewinnung aufzufinden; auch wurde die Entstehung einer isomeren Verbindung, des in der Ueberschrift schon genannten Oxydiphenylenketons, beobachtet.

Nach den obigen Bezeichnungen der beiden Isomeren sind dieselben Ketone, und zwar kann der erstere Körper als Diphenyloxyd betrachtet werden, in welchem zwei gleichartige Wasserstoffatome durch Carbonyl substituiert sind: $CO \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \right\} O$. Die isomere Substanz lässt sich vielleicht als Diphenylenketon auffassen, in welchem ein Atom Phenylwasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist: $\left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_3OH \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \right\} CO$. Das erstere Keton soll dem entsprechend im Folgenden als Carbonyldiphenyloxyd, das andere als Oxydiphenylenketon bezeichnet werden.

I. Carbonyldiphenyloxyd, $CO \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \right\} O$,

(vom Schmelzpunkt $173^\circ - 174^\circ$).

Das reine Carbonyldiphenyloxyd bildet lange, concentrisch gruppirte, weisse, glänzende Nadeln, welche leicht sublimiren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **115**, 197.

und den Schmelzpunkt 173° — 174° haben.¹⁾ Die Löslichkeit in Aether ist gering, während siedender Alkohol 8,5 % aufnimmt, wovon beim Erkalten desselben 7,8 % auskrystallisiren, so dass 0,7 % noch in Lösung bleiben. In Petroleumäther und kaltem Alkohol ist die Substanz wenig löslich, in Benzol und namentlich in Chloroform etwas leichter, in Wasser hingegen fast unlöslich. Die Elementaranalysen²⁾ dieser bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

- 1) 0,291 Grm. gaben 0,848 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O .
 2) 0,1787 „ „ 0,5213 „ „ „ 0,0765 „ „
 3) 0,3755 „ „ 1,0925 „ „ „ 0,1426 „ „

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{13}	156	79,59	79,46	79,55	79,34
H_3	8	4,1	4,3	4,2	4,2
O_2	32	16,3	—	—	—

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Kolbe und Lautemann erhaltenen überein und führen zu der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_3\text{O}_2$.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron, durch welche Reaction Kolbe das Carbonyldiphenyloxyd erhielt³⁾, tritt gleich anfangs Salzsäure und

¹⁾ Der früher in meiner vorläufigen Mittheilung angegebene Schmelzpunkt 170° ist theils auf Benutzung eines (wie sich später zeigte) kleinen Schwankungen unterworfenen Thermometers, theils auf eine minimale Verunreinigung zurückzuführen, die auch dem Sublimat anhaftet.

²⁾ Die Verbrennungen wurden sämmtlich mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt, die halogen-, schwefel- und stickstoffhaltigen Substanzen mit Berücksichtigung der entsprechenden Modificationen.

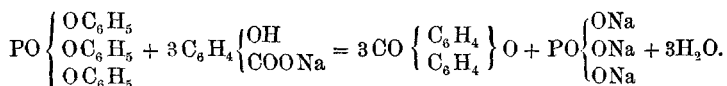
³⁾ Folgende andere Bildungsweisen dieser Verbindung sind in neuerer Zeit bekannt geworden:

a. Aus Fluoren durch Oxydation (Barbieri, Ann. chim. phys. [5] 7, 499), durch Schmitz in Frage gestellt.

b. Behr u. Dorp (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 398) aus Phenol und Bleioxyd.

c. Wichelhaus u. Salzmann (das. 10, 1398) durch Oxydiren des durch Reduction des Euxanthons entstandenen Carbodiphenylens.

Kohlensäure und dann bei höherer Temperatur nochmals viel Kohlensäure auf; das Destillat enthält Phenol. Die Vermuthung liegt demnach nahe, dass nascirendes Phenol¹⁾ sich mit nascirender Phosphorsäure zu Phosphorsäure-Phenyläther verbinde, welcher auf Salicylsäure weiter reagirt. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermuthung wurde reiner phosphorsaurer Phenyläther zunächst mit neutralem salicylsaurem Natron erhitzt und destillirt. In der That werden ziemliche Mengen des Produktes, ca. 18 %, erhalten. Nach der folgenden Gleichung sollte 1 Mol. phosphorsaurer Phenyläther 3 Mol. des Ketons, 1 Mol. phosphorsaures Natron und 3 Mol. Wasser bilden:



Neben dieser Reaction laufen aber noch andere Prozesse her; trotzdem ist diese Bildungsweise des Carbonyldiphenyloxyds bis jetzt die ergiebigste²⁾ und hat deshalb zur Darstellung grösserer Mengen gedient.

Darstellung des Carbonyldiphenyloxyds.

Nach vielen Versuchen ergab sich als beste Methode: gleiche Gewichtstheile phosphorsauren Phenyläthers³⁾ und

d. Merz u. Weith (das. 14, 192) aus Phenol und Aluminiumchlorid durch Oxydation des entstandenen Methylendiphenyloxyds.

e. Gräbe u. Ebrard (das. 15, 1679) die Beobachtung Wichelhaus u. Salzmann's wesentlich bestätigend. (Die angekündigten Versuche Gräbe u. Ebrard's, das Euxanthon synthetisch aus Methylendiphenyloxyd zu gewinnen, sind auch von mir bereits vor zwei Jahren vorbereitet worden, da die Identität des Carbodiphenyls mit dem unten beschriebenen, leicht darstellbaren Methylendiphenyloxyd unzweifelhaft schien.) Alle diese Methoden liefern nur sehr geringe Mengen der obigen Verbindung; durch Destillation mit Phosphoroxchlorid gewinnt man verhältnissmässig am meisten (4 %).

f. Perkin (das. 16, 339) aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid.

¹⁾ Für die Betheiligung des Phenols in nascirendem Zustande an der Reaction spricht auch Behr u. Dorp's Darstellung aus Phenolblei und die spätere von Merz u. Weith aus Chloraluminiumphenylat (s. S. 274, Anm. 2, c und d).

²⁾ Perkin's Methode aus neuester Zeit ist wohl noch ergiebiger.

³⁾ Leicht dargestellt nach Glutz, Ann. Chem. Pharm. 143, 193.

salicylsauren Natrons, und zwar je 20 Grm. in einer tubulirten Retorte von 100. Ccm. Inhalt zu erhitzen. (Diese Quantitäten entsprechen dem Moleculargewichtsverhältniss 1:2.) Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure (welche durch Kalkwasser nachgewiesen wurde) destillirt aus der anfangs geschmolzenen gelben Masse Phenol in die gut gekühlte Vorlage; nach höchstens 10 Min. schäumt die bald dunkel und zähe gewordene Masse plötzlich stark auf, durch kräftiges Schütteln der Retorte und Entfernen der directen Heizung ist in wenig Augenblicken die Gefahr des Uebersteigens verhindert, und nun destillirt aus dem sich noch wenig aufblähenden verkohlenden Rückstand ein dickes, gelbes, meist schnell krystallisirendes Oel über. Dies fängt man gesondert auf, nachdem an den Retortenhalbs ein einfaches Glasrohr zum Kühlen angesetzt ist. Da in diesem zweiten Stadium die Gefahr des Ueberschäumens vorüber ist, thut man gut, das sehr schwer bei ungefähr 380°—400° überdestillirende Oel mit einem durch Schwefelsäure getrockneten lebhaften Kohlensäure- oder Luftstrom¹⁾ überzutreiben und den Retortenbauch vorher noch mit einer Wärmehülle²⁾ zu versehen. In zwei Stunden ist die Destillation beendet; so können täglich bequem 250 Grm. salicylsaures Natron verarbeitet werden, wenn man immer aus zwei Retorten das Hauptprodukt abdestillirt und währenddem mit einer dritten und vierten das erste Stadium der Reaction einleitet. Durch Rectificiren des zuerst übergehenden Phenols gewinnt man noch eine ansehnliche Menge des später destillirenden gelbroth gefärbten Hauptproduktes, das ein Gemisch des Ketons mit etwas Phenol, Phenylbenzoëssäure, Diphenyloxyd und zwei noch nicht näher untersuchten Körpern ist.

Die Trennung des Ketons von diesen Gemengtheilen gelingt unschwer dadurch, dass man das Rohprodukt zuerst einige Male mit verdünnter Natronlauge schüttelt, wo-

¹⁾ Das Gasleitungsrohr wird im Tubulus der Retorte am besten mittelst Asbestschnure eingesetzt, weil Korke zu leicht verkohlen.

²⁾ Ein Blumentopf, dem seitlich ein Ausschnitt für den Retortenhalbs mit einer Zange ausgebrochen ist, genügt vollkommen.

durch Phenol und Phenylbenzoësäure gelöst werden. Die nun angenehm nach Diphenyloxyd riechende weiche Masse wird sodann in einer geräumigen Retorte, deren Hals in der Mitte abwärts gebogen ist, mit sehr verdünnter Natronlauge übergossen und mit Wasserdampf behandelt. Dadurch wird Diphenyloxyd übergerissen, und die Natronlauge nimmt noch anhaftende kleine Mengen von Phenylbenzoësäure auf. Aus dem fester und körnig gewordenen rothgelben Rückstand wird das Keton durch oft wiederholtes Auskochen mit viel 50proc. Alkohol von einem rothen Körper getrennt, welcher auch in dem siedenden Lösungsmittel unlöslich ist, während das Keton sich darin löst, sich aber bei geringem Erkalten¹⁾ schnell in feinen Nadeln ausscheidet. Gleichzeitig bleibt eine in verdünntem Alkohol noch viel weniger lösliche Substanz in ihrer Hauptmenge mit zurück, aber Spuren davon haften dem schön weissen Keton doch noch an und erniedrigen leicht dessen Schmelzpunkt um 2—3 Grad. Beginnen die letzten Krystallisationen schon viel niedriger zu schmelzen, so thut man gut, diese Theile mit dem Rückstand aufzuheben zu gesonderter Reinigung, welche im Anhang mit beschrieben werden soll.

Die höher schmelzenden Mengen werden mehrmals in verdünntem, schliesslich in viel siedendem 99proc. Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten das Keton rein auskrystallisirt.

Andere Bildungsweisen des Carbonyldiphenyloxyds.

In den bereits geschilderten Bildungsweisen des Ketons und in den hier folgenden wirkt offenbar Phenol in nascentem Zustande.

Das Carbonyldiphenyloxyd entsteht 1) durch Destillation von phosphorsaurem Phenyläther mit neutralem meta- und auch mit paraoxybenzoësaurem Natron, gerade wie mit den

¹⁾ Um das zu zeitige Auskrystallisiren der heiss gesättigten Lösung im Filter und das Verstopfen des Trichterhalses zu vermeiden, wurde vortheilhaft eine kleine Dampfheizung des Trichters benutzt, verbunden mit Saugvorrichtung, welch' letztere gestattet, direct in ein weites Krystallisationsgefäss zu filtriren (s. die folgende Mittheilung über Saugtrichter etc., Fig. 1 u. 2).

Salzen der Salicylsäure (während Phosphoroxychlorid sich zu den isomeren oxybenzoësauren Salzen ganz anders verhält, als zu denen der Salicylsäure);

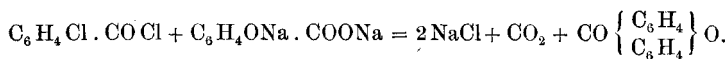
2) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäureäther-Kalium, welch' letzteres sich demnach gerade wie das basische Salz verhält;

3) durch Destillation von neutralem und basisch-salicylsaurem Natron mit Phosphorsäureanhydrid;

4) auch durch trockne Destillation von reiner Salicylsäure jedenfalls durch das bei der Zersetzung nascirende Phenol, aber nur in kleinen Quantitäten;

5) durch Zersetzung von chlorsalicylsaurem Natron ($C_6H_4ClCOONa$) bei hoher Temperatur, neben Phenol, Chlornatrium, Kohlensäure und anderen Produkten.

6) Die Reaction des Chlorsalicylsäurechlorids auf basisch-salicylsaures Natron liess eine günstigere Ausbeute erwarten, wenn die Einwirkung gemäss folgender Gleichung verlief:



Man erhält zwar mehr als bei den anderen hier angeführten Bildungsweisen, aber doch nur 7,5 % statt 58 % (berechnete Ausbeute).

7) Besonders merkwürdig ist die Bildung des Ketons aus orthophenylbenzoësaurem Natron und Phosphoroxychlorid; anfangs entweicht viel Salzsäure, dann destillirt unter Kohlensäureentwicklung und Zersetzung des Rückstandes das Keton über.¹⁾

¹⁾ a. Das Natronsalz der Paraphenylbenzoëssäure giebt mit Phosphoroxychlorid wieder unveränderte Säure.

b. Zwei Versuche, das Keton synthetisch darzustellen, seien noch nebenbei erwähnt.

1) In ein Gemisch stark erhitzten Diphenyloxyds mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde reines trocknes Chlorkohlenoxyd eingeleitet; das Produkt enthielt namentlich unangegriffenes Diphenyloxyd und ganz wenig weisse Nadeln des Carbonyldiphenyloxyds. Der Controlversuch mit auf andere Weise nach Merz u. Weith (s. d.) dargestelltem Diphenyloxyd lieferte auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit flüssigem Chlorkohlenoxyd kein Keton.

2) Phenol ebenso behandelt, erleidet Substitution des Hydroxyl-

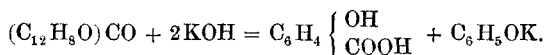
Chemisches Verhalten des Carbonyldiphenyloxyds.

Für die Annahme, dass diese Substanz Carbonyldiphenyloxyd von der Zusammensetzung: $\text{CO} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ ist, spricht besonders das Verhalten zu Jodwasserstoffsäure und zu Zinkstaub, so wie gegen Kalihydrat.

1) Durch die beiden Reductionsmittel wird leicht der Sauerstoff des Carbonyls durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt. Die entstandene Verbindung $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O})\text{CH}_2$ wird durch wiederholtes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Destilliren über glühenden Zinkstaub nicht mehr verändert, das zweite Atom Sauerstoff muss deshalb fester gebunden sein, ähnlich wie im Diphenylenoxyd, $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{O}$.

Man kann demnach den Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ auffassen als Methylen-diphenyloxyd, $\text{CH}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$.

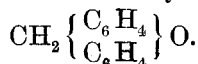
2) Kalihydrat zerlegt das Keton vollständig in Salicylsäure und Phenol nach der Gleichung:



Bleibt die Einwirkung des Kalihydrats unvollkommen, so wird nur 1 Mol. desselben aufgenommen; nach der Gleichung: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{C}_{13}\text{H}_9\text{KO}_3$ bildet sich ein Körper, welcher durch Behandeln mit Salzsäure die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ liefert; in demselben sind zwei Hydroxyle von verschiedenen Functionen enthalten (s. u.). Hiernach kann man diese Substanz am einfachsten als Carbonyldioxydiphenyl, $\text{CO} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{smallmatrix} \right\}$, d. i. als ein Dioxydiphenylketon, betrachten.

wasserstoffs, aber nicht des Phenylwasserstoffs. Man erhält, wie früher Kempf (dies. Journ. [2] 2, 793), eine reichliche Menge „kohlen-sauren Phenyläthers“, welcher, wie ich beobachtete, bei 88° schmilzt und bei circa 295° (uncorrigirt) siedet.

Reduction des Carbonyldiphenyloxyds mit Jodwasserstoffsäure zu Methylendiphenyloxyd,



Das Methylendiphenyloxyd bildet weisse, glänzende, dünne Blättchen von angenehmem Geruch. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether sublimirt und schmilzt bei 98,5°.

Zur Darstellung desselben erhitzt man zweckmässig 2—3 Grm. Carbonyldiphenyloxyd mit circa 8 Ccm. rauchender Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gew. (es genügt auch schwächere Säure) und 0,8 Grm. rothem Phosphor im Einschmelzrohr 1 Stde. lang auf 160°. ¹⁾ Der gesammte Röhreninhalt mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, wird, nachdem alles Phosphoniumjodid zersetzt und der Phosphorwasserstoff vertrieben ist, mit Wasserdampf destillirt, wodurch man das in Wasser und Alkali unlösliche Produkt weiss erhält. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether ist es rein. Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers stimmen vollständig überein mit den von Merz u. Weith, Wichelhaus u. Salzmann, Gräbe u. Ebrard angegebenen.

Analyse:

0,275 Grm. gaben 0,8645 Grm. CO₂ und 0,142 Grm. H₂O.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C ₁₃	156	85,7 %	85,66
H ₁₀	10	5,5 „	5,7
O	16	8,8 „	—

Für die obige Auffassung der Constitution dieser Verbindung als Methylendiphenyloxyd spricht auch die sehr leichte Oxydation beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu Carbonyldiphenyloxyd, welches schnell regenerirt wird durch Wiederaustauschen der beiden aufgenommenen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff. Durch Destilliren des Ketons über eine Schicht glühenden Zinkstaubs (in einem

¹⁾ Das Oeffnen der Röhren geschieht hier gefahrlos durch Anfeilen und Abschlagen der Capillaren. — Die mehrmals wiederholte Prüfung des Gases ergab wesentlich ein Gemisch von H, CO₂ und PH₃.

Verbrennungsrohr) findet, wie schon erwähnt, auch Reduction zu Methylendiphenyloxyd statt.

Bemerkenswerth ist das

Verhalten des Methylendiphenyloxyds zu Phosphorchlorid¹⁾, das Entstehen einer Aetherphosphorsäure: $(C_{13}H_9O)PO_3$.

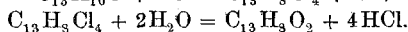
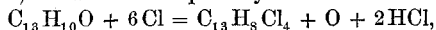
Diese Säure²⁾ bildet feine, glänzende, concentrisch geordnete Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und in Wasser; sie reagirt stark sauer, schmilzt unter Zersetzung bei 255°—260°.

Zur Darstellung derselben löst man zweckmässig Methylendiphenyloxyd in Phosphoroxychlorid und fügt dazu erst Phosphorchlorid; bei der sofort eintretenden Reaction, die durch gelindes Heizen einige Zeit unterhalten wird, entweicht viel Salzsäure (und auch etwas Kohlensäure). Es scheidet sich alsbald aus der Lösung eine bräunliche Masse ab, und beim Erkalten geseht das Ganze zu einem Brei, welcher durch kräftiges Absaugen von dem roth gefärbten Phosphoroxychlorid getrennt, sodann mit Eiswasser vorsichtig zersetzt wird. Nach wiederholtem Lösen in kalter Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure und schliesslichem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Aetherphosphorsäure chlorfrei.

Analysen:

- I. 0,145 Grm. gaben 0,3175 Grm. CO_2 und 0,058 Grm. H_2O .
 II. 0,2195 „ „ 0,478 „ „ „ 0,087 „ „
 III.³⁾ 0,3589 „ „ 0,156 „ $P_2O_7Mg_2$ (= 0,043 Grm. P),
 entsprechend 12,12 % P.

¹⁾ Wichelhaus u. Salzmann (a. a. O.) erhielten durch Einwirkung nasceirenden Phosphorchlorids auf Methylendiphenyloxyd wahrscheinlich ein Tetrachlorid, es wurde Phosphoroxychlorid bei der Reaction frei:



Dass aus dem Produkte der Einwirkung durch Zersetzen mit heissem Wasser das Keton $(C_{12}H_9O)CO$ resultirte, wurde durch eine Analyse bestätigt.

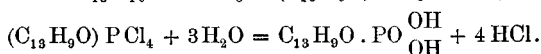
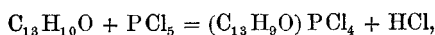
²⁾ Diese bildete sich auch theilweise bei der Reduction von Carbonyldioxydiphenyl mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor (s. weiter unten).

³⁾ Diese Phosphorbestimmung wurde durch Schmelzen mit einem Gemisch von kohlensaurem und salpetersaurem Kali etc. ausgeführt.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C ₁₃	156	59,54 %	59,57	59,39	—
H ₁₁	11	4,19 „	4,4	4,4	—
P	31	11,84 „	—	—	12,12
O ₄	64	24,42 „	—	—	—

Diese Daten führen zu der Formel C₁₃H₁₁PO₄, und die Reaction verläuft hiernach vielleicht nach folgenden Gleichungen:



Die beiden folgenden Salze zeigen, dass die Säure offenbar zweibasisch ist.

Ammoniaksalz, C₁₃H₉O.PO(OH)₂.

Löst man die Verbindung C₁₃H₁₁PO₄ in starkem wässrigen Ammoniak, so werden 2 Mol. davon gebunden, und beim Verdunsten krystallisirt in weissen breiten Nadeln, concentrisch gruppirt, das Ammoniaksalz aus. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,1923 Grm. gaben 16,3 Ccm. bei 12° und 735 Mm. (= 0,0195 Grm. N), entsprechend 9,7 % N.

Berechnet für C₁₃H₉OPO(OH)₂ = 9,5 % N.

Gefunden „ „ „ = 9,7 „ „

Das Silbersalz, C₁₃H₉O.PO(OAg)₂, fällt aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure durch salpetersaures Silber als voluminöser, weisser Niederschlag. Es zersetzt sich leicht; eine Silberbestimmung ergab ein um 1 % zu niedriges Resultat für das 2 At. Silber enthaltende Salz, C₁₃H₉O.PO(OAg)₂.

Die Phosphorsäurebestimmung des frisch bereiteten Silbersalzes durch Digeriren mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. lieferte folgende Zahlen:

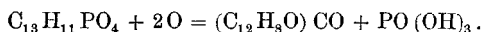
I. 0,4825 Grm. gaben 0,111 Grm. P₂O₇Mg₂ (= 0,031 Grm. P), entsprechend 6,4 % P.

II. 0,4064 Grm. gaben 0,0953 Grm. $P_2O_5 \cdot Mg_2$ (= 0,0266 Grm. P),
entsprechend 6,5 % P.

Berechnet für $C_{13}H_9OPO(OAg)_2$ = 6,5 % P.

Gefunden: $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} = 6,4 \text{ } ,, \text{ } ,, \\ \text{II.} = 6,5 \text{ } ,, \text{ } ,, \end{array} \right.$

Verdünnte Salpetersäure spaltet die Aetherphosphorsäure, $C_{13}H_9O \cdot PO \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ sehr leicht in Phosphorsäure und Carbonyldiphenyloxyd:



Rothe rauchende Salpetersäure aber scheint schwerer einzuwirken; denn mit dieser eingeschmolzen und auf 150° erhitzt, war nur sehr wenig Phosphorsäure frei geworden.

Rauchende Salzsäure wirkt trotz mehrstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr gar nicht auf die Verbindung ein.

Substitutionsprodukte des Methylendiphenyloxyds.

a. Ueberschüssiges Brom¹⁾ wurde zu einer Schwefelkohlenstofflösung dieser Substanz getropft, und die Reaction durch Erhitzen am Rückflusskühler unterstützt, bis nach zwei Stunden die Bromwasserstoffentwicklung aufhörte. Ein in Schwefelkohlenstoff schwer lösliches gelbes Produkt hatte sich ausgeschieden. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich und wird, aus diesem umkrystallisirt, in gelblichen Prismen von 135°—139° Schmelzpunkt erhalten. Der in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Theil aber ist in Alkohol sehr schwer löslich; man gewinnt ihn in gelblichen Nadeln von 178° bis 180° Schmelzpunkt.

b. Rothe rauchende Salpetersäure²⁾ liefert unter gleichzeitiger Oxydation des Methylens der Verbindung $(C_{12}H_9O)CH_2$ zu Carbonyl das Dinitroderivat des Carbonyldiphenyloxyds: $(C_{12}H_6(NO_2)_2O)CO$, welches in den nämlichen weissen, durchsichtigen Blättchen, wie das direct aus dem Keton dargestellte (s. w. u.) von 260° Schmelzpunkt erhalten wird.

¹⁾ Wichelhaus u. Salzmann, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1402

²⁾ Das. S. 1400.

Verhalten des Carbonyldiphenyloxyds gegen
schmelzendes Kalihydrat.

a. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird die Substanz, wie oben erwähnt, vollständig in Salicylsäure und Phenol zerlegt. Die Operation nimmt man vortheilhaft in einem gewöhnlichen dickwandigen Kölbchen von ca. 100 Ccm. Inhalt vor, da man beim Schmelzen im Silbertiegel zu viel Verlust durch Sublimation hat. Es wurden zu 30 Grm. geschmolzenem Kalihydrat schnell 10 Grm. $C_{12}H_8O.CO$ gegeben und sofort ein langes Glasrohr, dessen oberes Ende mit Glaswolle lose verschlossen war, auf das Kölbchen mittelst eines Korkes fest eingesetzt zur Aufnahme des Sublimates, und sodann unter fortwährendem Schwenken über freiem Feuer höher erhitzt. Die geschmolzene Substanz schwimmt zunächst als rothe Flüssigkeit obenauf und wird schnell unter Aufblähen bei ungefähr 200° in einen bräunlichen Brei verwandelt; erhitzt man nun noch höher, so nimmt das Kalihydrat ziemlich rasch die Substanz ganz auf und die Schmelze wird gleichmässig grau; man erhitzt dann noch kurze Zeit und giesst die Schmelze nach einigem Abkühlen in Wasser, worin sich Alles auflöst. Die Lösung mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, riecht stark nach Phenol und wird zur Trennung von Salicylsäure mit Soda-lösung wieder schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, nach abermaligem Ansäuern wieder mit Aether behandelt, und dadurch Salicylsäure entfernt. Der ersten Menge Aether wird das Phenol mit Natronlauge entzogen und das Phenolnatron mit Salzsäure zersetzt; das freie Phenol nun mit Wasserdampf gereinigt, kann leicht als Tribromphenol mit den charakteristischen Eigenschaften (Schmelzp. 93°) erhalten werden.

Die zweite Menge Aether abdestillirt und der Rückstand mehrmals umkrystallisirt, ergiebt die für Salicylsäure charakteristischen langen, concentrisch geordneten Spiesse mit der bekannten Eisenreaction und dem Schmelzpunkt: 155° (richtig 156°). Durch eine Analyse wurde das Resultat bestätigt.

b. Bildung des Carbonyldioxydiphenyls (Dioxy-
diphenylketons), $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right.$

Unterbricht man das Schmelzen in dem ersten Stadium, wo die Substanz einen bräunlichen Brei bildet, und giesst einige Minuten nach Beginn dieser Reaction die Masse in Wasser, so löst sie sich auf und es scheidet sich aus der dunkel gewordenen Flüssigkeit, wenn nicht zu viel Wasser angewendet wurde, nach einigem Erkalten ein Kaliumsalz in schönen rhombischen Blättchen von hellgelber Farbe aus. Man thut gut, die alkalische Lösung nicht stehen zu lassen, sondern bald mit Salzsäure zu zersetzen, weil sonst, namentlich in der Wärme, Rückbildung des Ketons erfolgt.

Mit Salzsäure scheidet sich eine in Wasser fast unlösliche gelbe Substanz ab, welche, zerrieben und in Papier trocken abgepresst, zweckmässig von Ligroin aufgenommen wird, worin ein wenig braunrother Farbstoff und Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Aus dieser lichtgelben Lösung scheidet sich die Substanz in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen von monokliner oder rhombischer Gestalt, Prismen mit geraden und schiefen Endflächen und sechsseitige Blättchen, von denen manche einen hexagonalen Habitus zeigen. Sämmtliche Krystalle, hellgelb, sind wasserklar und haben alle den nämlichen Schmelzpunkt, 59° — 60° . In Aether, Alkohol und Chloroform ausserordentlich löslich, bleibt die Substanz beim Verdunsten meist als gelbe Flüssigkeit zurück, die auch beim starken Abkühlen nicht krystallisirt, sondern erst fest wird beim Berühren mit einem Krystall. Mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig und zersetzt sich zum grössten Theile dabei. Eisenchlorid giebt mit der in verdünntem Alkohol gelösten Substanz eine braunrothe Färbung. Die fein zerriebene, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- 1) 0,2735 Grm. gaben 0,731 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O .
- 2) 0,2305 „ „ 0,6135 „ „ „ 0,0995 „ „

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet.			Gefunden.	
			1.	2.
C ₁₃	156	72,89	72,88	72,58
H ₁₀	10	4,6	4,7	4,7
O ₃	48	22,4	—	—

Durch Behandeln des Carbonyldioxydiphenyls, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{smallmatrix}$, mit starken Basen wird 1 Atom Metall aufgenommen, von Alkohol- und Säureradicalen aber bei höherer Temperatur zwei Atome, folglich fungiren die beiden aufgenommenen Wasserstoffatome als verschiedenartige Hydroxylwasserstoffe. Eine Carbonsäure aber, wie Merz u. Weith (s. o.) annehmen, ist der Körper nicht, denn die in absolutem Alkohol gelöste Substanz, C₁₃H₁₀O₃, wurde bei längerem Behandeln mit Salzsäure nicht ätherificirt.

In kohlensauren Alkalien ist die Substanz zwar löslich, wird aber nicht chemisch gebunden und deshalb von Aether und Ligroin daraus leicht wieder aufgenommen.

Alkalisalze des Carbonyldioxydiphenyls.

a. Das Kalisalz, C₁₃H₉O₃K, erhält man durch Lösen der Substanz in alkoholischem Kali nach mehrstündigem Stehen in schön ausgebildeten, hellgelben, rhombischen Krystallen, die Glanz und Durchsichtigkeit an der Luft schnell verlieren, da schon die Kohlensäure der Luft Zersetzung bewirkt.

Zwei Kalibestimmungen gaben deshalb auch zu niedrige Resultate, die erste einen Mindergehalt von 1,07 % von der auf 1 Atom berechneten Menge Kali, die zweite Analyse differirte noch etwas mehr.

b. Das Barytsalz, (C₁₃H₉O₃)₂Ba, scheidet sich durch Zufügen von Barythydrat zu einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung der Substanz in körnig krystallinischem Zustande mit gelber Farbe aus.

c. Das Ammoniaksalz, C₁₃H₉O₃.NH₄, wird durch Lösen in alkoholischem Ammoniak als gelbe, glänzende, dünne Blättchen erhalten. — Eine grössere Beständigkeit als diese leicht zersetzbaren Salze zeigen die prächtig krystallisirenden Aether des Carbonyldioxydiphenyls:

d. Der Methyläther, $C_{13}H_8O_3 \cdot (CH_3)_2$, bildet sich leicht, wenn man das Carbonyldioxydiphenyl mit überschüssigem methylalkoholischem Kali und Jodmethyl einschmilzt und eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Petroleumäther nimmt nach dem Verdunsten des Methylalkohols das schwach angesäuerte Produkt auf; es war ein Gemisch von zwei verschieden schmelzenden Körpern in Lösung, woraus zuerst glashelle, glänzende Prismen von 96° — 98° Schmelzpunkt krystallisirten, zuletzt kleine breite, concentrisch geordnete, niedrig schmelzende Blättchen. Die scharfe Trennung beider erfolgt durch Behandeln mit Natronlauge auf dem Wasserbade, wodurch der niedrig schmelzende Theil mit schwach gelber Farbe sich löst, während der hoch schmelzende, der Dimethyläther, unverändert bleibt oder höchstens schmilzt.¹⁾

Diese Dimethylverbindung wird durch Lösen in Methylalkohol in quadratischen wasserklaren Krystallen von schönem Glanz erhalten. Ligroin löst sie schwer und liefert nur kleine Krystalle. Der Schmelzpunkt ist constant 98° . Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,261 Grm. lieferten 0,71 Grm. CO_2 und 0,142 Grm. H_2O .

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	74,38 %	74,18
H_{14}	14	5,74 „	6,04
O_3	48	19,84 „	—

e. Der in Natronlauge lösliche und dadurch von der Dimethylverbindung getrennte Theil, mittelst Salzsäure vorsichtig ausgefällt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin glänzende, schwach gelbliche Tafeln von 69° Schmelzp. Es ist jedenfalls die Monomethylverbindung: $C_{13}H_9O_3 \cdot CH_3$.

f. Die Acetylverbindung, $C_{13}H_8O_3 \cdot (CH_3CO)_2$, stellt man dar durch Erhitzen des Carbonyldioxydiphenyls mit Acetylchlorid auf 150° — 160° . Der dunkle flüssige Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade durch Verdunsten von über-

¹⁾ Dass die Dimethylverbindung durch Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt wird, spricht ebenfalls dafür, dass die Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ keine Carbonsäure ist.

288 Richter: Ueber Carbonyldiphenyloxyd

schüssigem Acetylchlorid befreit; da die dicke zähe Masse nicht krystallisirt, fügt man etwas heissen Alkohol zu, wodurch sofort Lösung erfolgt. Das Acetylderivat scheidet sich dann beim Erkalten in glasglänzenden, wasserhellen Prismen aus; durch nochmaliges Lösen in heissem Alkohol und ganz langsames Erkalten erhält man sechseitige, gelblich weisse Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 83° .

Analyse:

0,1165 Grm. gaben 0,292 Grm. CO_2 und 0,053 Grm. H_2O .

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	207	68,45 %	68,35
H_{14}	14	4,69 „	5,0
O_5	80	26,84 „	—

Diese Diacetylverbindung zersetzt sich leicht durch Erwärmen mit Natronlauge.

g. Die Benzoylverbindung, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3 \cdot (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, entsteht durch Erhitzen des Carbonyldioxydiphenyls mit Benzoylchlorid. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 104° . In Natronlauge ist sie ebenfalls beim Erwärmen unter Zersetzung löslich.

0,261 Grm. gaben 0,105 Grm. H_2O und 0,736 Grm. CO_2 .

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{27}	324	76,77 %	76,89
H_{18}	18	4,26 „	4,46
O_5	80	18,95 „	—

Der Körper ist demnach eine Dibenzoylverbindung, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3 \cdot (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$. Aus der Zusammensetzung dieser Aether im Vergleich mit den Metallverbindungen des Carbonyldioxydiphenyls geht hervor, dass zwei Hydroxyle darin enthalten sind, die beide leicht ihre Wasserstoffatome durch Alkyle oder Säureradiale vertreten lassen; dagegen lässt sich nur eins dieser Wasserstoffatome durch Metalle substituiren. Demnach haben die beiden Hydroxyle nicht gleichen Werth, sie verhalten sich ähnlich wie die des Glycols.

Oxydation des Carbonyldioxydiphenyls.

Die beiden Hydroxyle desselben sind nur lose gebunden, denn es findet schon beim Versuch, eine alkalische Lösung auf dem Wasserbade zu concentriren, Zersetzung statt, unter Wiederausgabe des einen Moleküls Wasser und Rückbildung des Carbonyldiphenyloxyds. Auch durch gelindes Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure erhält man sehr leicht das Keton zurück.

Chemisches Verhalten des Carbonyldioxydiphenyls.

a. Während durch Oxydation sehr leicht Abspaltung von Wasser erfolgt, findet hingegen beim Erhitzen der Substanz mit rauchender Salzsäure auf 200° Aufnahme von einem zweiten Molekül Wasser statt, in Folge dessen völlige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure eintritt; von Salicylsäure kann man jedoch nur eine kleine Menge nachweisen. (Beim Destilliren mit Wasserdampf beobachtet man die nämliche Zersetzung.) Das Carbonyldiphenyloxyd wird unter gleichen Verhältnissen nicht verändert.

b. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150°—160° erhitzt (3 Grm. Substanz + 8 Ccm. Jodwasserstoffsäure von 1,75 spec. Gew. + 1,5 Grm. Phosphor) entsteht auch etwas Phenol und Kohlensäure; die letztere wurde durch Kalkwasser nachgewiesen, als Hauptprodukt aber tritt das durch Reduction entstehende Methylen-diphenyloxyd, $\text{CH}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$, von 98,5° Schmelzpunkt auf und die in gleicher Menge durch die nämliche Reaction mitgebildete Aetherphosphorsäure desselben, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{PO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Beide Körper wurden an ihren physikalischen Eigenschaften sowohl, als durch die charakteristische leichte Ueberführung in das Keton durch gelinde Oxydation erkannt.

Analyse der Aetherphosphorsäure:

0,1345 Grm. gaben 0,2925 Grm. CO_2 und 0,054 Grm. H_2O .

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C ₁₃	156	59,5 %	59,3
H ₁₁	11	4,2 „	4,4
P	31	—	—
O ₄	64	—	—

c. Natriumamalgam wirkt auf das in wässrigem Alkali gelöste Carbonyldioxydiphenyl in der Wärme kräftig ein; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einen in weissen Blättchen krystallisirenden Körper von 174° Schmelzpunkt oder eine rothe zähe Masse. Beide schwer rein zu erhaltende Substanzen wurden nicht näher untersucht.

3. Reduction des Carbonyldiphenyloxyds durch Natriumamalgam.

Zur Behandlung mit Natriumamalgam (circa 3% Na enthaltend) wird das Carbonyldiphenyloxyd in 45proc. Alkohol auf dem siedenden Wasserbad gelöst und dazu nach und nach in kleinen Quantitäten frisch bereitetes Amalgam so lange zugegeben, bis Wasserstoff lebhaft entweicht. In 6—8 Stunden waren 5 Grm. des Carbonyldiphenyloxyds völlig verändert, aus der alkalischen Lösung schied sich nach Verdunsten des Alkohols ein specifisch leichteres Liquidum, das bald in langen, schönen, nach Diphenylenoxyd riechenden Nadeln erstarrte. Die alkalische Mutterlauge entwickelte mit Salzsäure viel Kohlensäure und roch nach Phenol, was ebenso wie das Auftreten von Diphenylenoxyd auf theilweise Zersetzung hinweist.

Das mit Wasser gewaschene, mit Fliesspapier abgepresste Hauptprodukt wurde mittelst Aether vom Diphenylenoxyd (bei 80° schmelzend) getrennt und dann aus Chloroform, in welchem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt, in rein weissen glänzenden Prismen von 200° Schmelzpunkt gewonnen. In Alkohol und Benzol ist diese Substanz wenig, in Aether sehr schwer löslich. Aus Alkohol scheidet sie sich gewöhnlich als Liquidum aus, das oft erst nach mehrstündigem Stehen krystallisirt. Es scheint, als ob durch längeres Kochen die leichte Krystallisirbarkeit vermieden würde, denn auch durch das zum Lösen nothwendige lange Behandeln

mit chloroformhaltigem Aether erhält man die Substanz flüssig, hingegen durch schnelles Auflösen in heissem Chloroform sehr leicht in schönen Prismen.

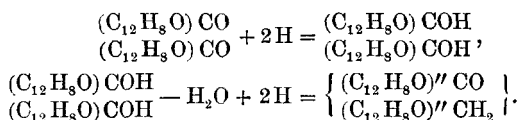
Analyse:

0,2 Grm. gaben 0,6045 Grm. CO_2 und 0,09 Grm. H_2O .

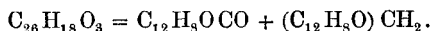
Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{26}	312	82,53	82,42
H_{18}	18	4,76	4,99
O_3	48	12,7	—

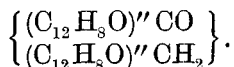
Die Verbindung ist demnach hervorgegangen aus zwei Mol. des Ketons unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff und Eliminiren von 1 At. Sauerstoff. Vielleicht erfolgte die Bildung ähnlich der des Pinakons und Pinakolins:



Das Verhalten dieses Products gegen Chromsäure, wodurch unter Oxydation Regeneration des Ketons erfolgte, sowie dasjenige gegen Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 170° wurde geprüft. Dies letztere Reagens spaltet den Körper in Keton und Methyldiphenyloxyd von $98,5^\circ$ Schmelzpunkt:



Hiernach lässt sich die Constitution desselben am einfachsten durch folgende Formel ausdrücken:



4. Oxydation des Carbonyldiphenyloxyds.

Chromsäure in Eisessig gelöst, zu einer eben solchen Lösung des Ketons gefügt, bewirkte stürmische Kohlensäureentwicklung, die durch Kalkwasser nachgewiesen wurde; sie setzte sich beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade noch lange, aber gemässigt fort.

Die grüne Lösung in Wasser gegossen schied nur ganz wenig unveränderte Substanz aus, Aether nahm aus dem Filtrat nichts auf. Demnach ist das Keton durch Chromsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Auch durch übermangansaures Kali findet, nur etwas schwieriger, Oxydation zu Kohlensäure und Wasser statt.¹⁾

Substitutionsprodukte des Carbonyldiphenyloxyds.

a. Bromderivate lassen sich sehr leicht darstellen, schon beim Zusammenreiben von Brom mit Carbonyldiphenyloxyd unter Wasser findet Substitution statt. Das Produkt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse glänzende Nadeln von 210° Schmelzpunkt; nach der Analyse ist dasselbe eine Dibromverbindung. Ein bei 130° schmelzendes, in Alkohol leichter lösliches Bromderivat entsteht gleichzeitig in kleiner Menge.

b. Nitroderivate, α - und β -, $\text{CO} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$. Löst man das Carbonyldiphenyloxyd in überschüssiger rother, rauchender Salpetersäure und erhitzt am aufsteigenden Kühler, so ist in ungefähr einer Stunde völlige Nitrirung eingetreten. In viel Wasser gegossen, scheidet sich das Produkt als voluminöse weisse Masse aus, welche gut mit Wasser gewaschen wurde. Es scheint ein Gemenge zweier isomerer Dinitrokörper zu sein, von denen einer in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich ist. Dieser, bezeichnet als:

α -Carbonyldinitrodiphenyloxyd, $\text{CO} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$,
krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels in hübschen glänzenden, spröden, feinen, langen Nadeln von gelblicher Farbe. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 145° und 150°.

Analysen:

I.	0,1113	Grm.	gaben	0,218	Grm.	CO ₂	und	0,031	Grm.	H ₂ O.
II.	0,2949	"	"	0,5766	"	"	"	0,07	"	"
III.	0,22	"	"	18	Ccm.	N bei 15° u.	762	Mm.	(=0,0211	Grm., N).

¹⁾ Noch gelbliches unreines Keton kann man durch vorsichtiges Behandeln mit diesen Oxydationsmitteln rein erhalten.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C ₁₃	156	54,54 %	53,4	53,35	—
H ₆	6	2,1 „	3,0	2,6	—
N ₂	28	9,79 „	—	—	9,6
O ₆	96	33,5 „	—	—	—

Es stellte sich nachträglich heraus, dass wahrscheinlich die kleine Beimengung eines Körpers „C₆H₅O“ (s. Anhang), von dem das angewandte Keton noch nicht ganz getrennt war, die grossen Differenzen herbeiführte.

β. Carbonyldinitrodiphenyloxyd.

Das andere, sehr schwer lösliche Nitroprodukt krystallisirt aus viel Benzol in weissen, durchsichtigen, glänzenden, grossen Blättchen von rhombischem Habitus. Diese sind ebenfalls in Alkohol sehr schwer, in Chloroform aber leicht löslich. Aus dem letzteren mehrmals umkrystallisirt, hatten die Blättchen den constanten Schmelzpunkt: 260°.

I. 0,2995 Grm. gaben 0,5993 Grm. CO₂ und 0,065 Grm. H₂O.

II. 0,277 Grm. gaben 22,1 Ccm. N bei 5° u. 763,9 Mm. (= 0,02718 Grm. N).

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
C ₁₃	156	54,54 %	54,56	—
H ₆	6	2,1 „	2,4	—
N ₂	28	9,79 „	—	9,8
O ₆	96	33,5 „	—	—

c. Sulfonsäure des Carbonyldiphenyloxyds.

Mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wird das Keton nicht verändert. Wohl aber bei etwas höherer Temperatur auf einem Sandbade, unter Entwicklung von schwefliger Säure; die Lösung färbt sich dunkelroth und nach einiger Zeit scheidet Wasser keine Substanz mehr aus. Durch Neutralisiren der in Wasser gegossenen Lösung mit kohlensaurem Baryt erhält man beim Verdampfen des Filtrates das Barytsalz als weissen pulverigen Rückstand. Da

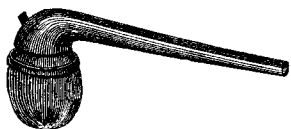
es nur schwer zu krystallisiren scheint und eine Verbrennung kein gutes Resultat lieferte (der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt war für eine Disulfonsäure noch zu hoch), so unterliess ich vorläufig die weitere Untersuchung.

II. Oxydiphenylenketon, $\text{CO} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{C}_6\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\}$.

(Schmelzpunkt 91° .)

Diese dem Carbonyldiphenyloxyd isomere Verbindung entsteht aus dem neutralen Natronsalz der Salicylsäure, welches zu den ersten Versuchen mit Phosphoroxychlorid benutzt wurde (aus den Angaben von Kolbe u. Lautemann geht nicht hervor, welches von beiden Salzen angewendet worden war). Ihre Eigenschaft, in wässrigen Alkalien und Alkohol ziemlich leicht löslich zu sein, stimmten nicht mit den ersten genauen Angaben überein, denen zufolge der Körper in jedem von beiden unlöslich sein sollte, und es stellte sich heraus, dass es eine der aus dem basisch-salicylsauren Natron erhaltene isomere Verbindung ist.

Das Oxydiphenylenketon krystallisirt in farblosen, büschelförmig geordneten Nadeln, welche constant bei 91° schmelzen. In Alkohol und namentlich in Aether leicht löslich, wird es



auch von kohlensauren Alkalien, aber ohne Kohlensäureentwicklung, aufgenommen und ziemlich leicht von Natronlauge und Ammoniak nach längerem Erwärmen. Das

Rohprodukt hingegen zersetzt sich mit wässrigen Alkalien in Salicylsäure und wahrscheinlich Phenol. Die reine Substanz wird merkwürdigerweise selbst von geschmolzenem Kalihydrat nicht verändert; Natronhydrat wurde noch nicht zum Schmelzen versucht. Die Darstellung geschieht folgendermaassen: Zu 30—40 Grm. trockenem salicylsaurem Natron, welches sich in einer tubulirten Retorte¹⁾ von 100 Ccm. Inhalt

¹⁾ Zur Beobachtung der Reaction diente bequem ein Obertheil aus Glas. Zum Erhitzen über freiem Feuer benutzte ich auch eine aus Kupfer getriebene Retorte gleicher Gestalt, deren Naht am Halse auf der oberen Seite vernietet und hart gelöthet ist.

am aufsteigenden Kühler befindet, wird Phosphoroxychlorid im Ueberschuss gebracht. (Da Glasretorten fast gar nicht von dem harten Destillationsrückstand befreit werden konnten, so verwandte ich eine innen glacirte Porcellanretorte (siehe vorstehende Fig.) mit abnehmbarem Bauch, welch' letzterer sich mittelst Gyps an den tubulirten Obertheil dicht ansetzen lässt). Die sich bald mässigende Einwirkung, wobei auch Kohlensäure frei wird, unterstützt man nun durch gelindes Erhitzen auf dem Sandbade, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Zuvor empfiehlt es sich, das schnell zusammenbackende Produkt mit einem Stäbchen vorsichtig durchzuarbeiten; damit kein salicylsaures Natron der Reaction entzogen wird.

Das im Ueberschuss angewandte Phosphoroxychlorid destillirt dann bis 210° wieder ab, und die Temperatur steigt nun schnell auf 250° — 300° , wo ein dickes, dunkel gefärbtes Oel übergeht, unter theilweiser Verflüssigung des sich zersetzenden verkohlenden Rückstandes. Man führt diese Destillation, wie oben bereits angegeben, aus im lebhaften Kohlensäure- oder Luftstrom über freiem Feuer oder aus einem Metallbad.¹⁾

Das letztere scheint am günstigsten zu sein wegen der gleichmässigen Temperatur, die leicht auf 250° — 270° gehalten werden kann. Das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat riecht stechend, aber deutlich nach Phenol und färbt sich an der Luft schnell roth, es gesteht theilweise sofort, noch während der Destillation zu einer blumenkohlartigen weissen Masse, oder, namentlich wenn die Temperatur allzu hoch gestiegen, nach Verlauf einiger Stunden oder Tage zu einer röthlichen Masse.

Durch wiederholte Destillation lässt sich das Produkt nicht, wie die isomere Verbindung, reinigen, da Zersetzung eintritt; diese findet auch statt beim Schütteln mit Natronlauge. Man saugt deshalb die Masse möglichst ab und presst sie sodann zwischen Fliesspapier zur Trockne, worauf die

¹⁾ Dessen Temperatur konnte mit einem Luftthermometer annähernd gemessen und bald mittelst der erfahrungsgemässen Bräunung eines eingetauchten weissen Papierstreifens controlirt werden.

Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gelingt. Die rothe Farbe verschwindet beim Lösen in Alkohol sofort, während Aether die Substanz viel leichter aufnimmt und sich dadurch roth färbt. Aus beiden Lösungen gewinnt man die Substanz leicht rein.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten reinen Substanz lieferte folgende Zahlen:

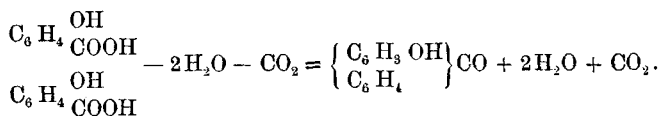
I. 0,1985 Grm. gaben 0,579 Grm. CO_2 und 0,080 Grm. H_2O .

II. 0,192 „ „ 0,560 „ „ 0,075 „ „

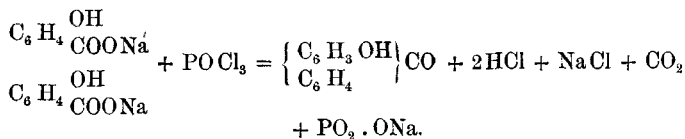
Daraus berechnet sich die Zusammensetzung:

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
C_{13}	156	79,6 %	79,54	79,6
H_8	8	4,1 „	4,5	4,2
O_2	32	16,3 „	—	—

Diese Verbindung entsteht demnach aus 2 Mol. Salicylsäure unter Elimination der Elemente von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlensäure:



Phosphoroxychlorid wirkt vielleicht folgendermaassen auf salicylsaures Natron ein:



Die hier angenommene Constitutionsformel stützt sich auf das chemische Verhalten der Substanz, namentlich gegen Aetzkalk (s. w. u.).

Andere Bildungsweise des Oxydiphenylenketons.

Nur eine einzige andere Bildungsweise dieser Verbindung wurde beobachtet, als statt des neutralen Natronsalzes der Aethyl- oder Methyläther der Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid behandelt und destillirt wurde. Diese Methode eignet sich vielleicht noch besser zur Darstellung, als die

bereits geschilderte, nach welcher ich den grössten Theil der Substanz gewonnen habe. Das durch die Gegenwart von Chlornatrium und phosphorsaurem Natron feste Produkt (bei Anwendung des Natronsalzes) ist offenbar ungünstig für die Destillation, weshalb mit einem Aether der Salicylsäure ein besserer Erfolg zu erwarten stand. Es kommt dabei aber wesentlich auf die Ausführung an:

Mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrockneter Salicyläther wird mit etwas überschüssigem Phosphoroxychlorid in einer Kochflasche am aufsteigenden Kühler auf dem Sandbade wenig erhitzt¹⁾ (bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt), bis eben (schon bei 40°) kräftige Salzsäureentwicklung erfolgt.

Die erst helle und klare, dann durch Abscheiden von glasiger Phosphorsäure sich trübende Flüssigkeit wird bald gelb, dann roth und in ungefähr 30 Stdn. ganz dunkel, beim Erkalten wird daraus eine zähe Masse. Dieses noch warme und flüssige Produkt von der Phosphorsäure abgegossen, unterwirft man in Portionen zu 40 Grm. in kleinen tubulirten Retorten vorsichtig der Destillation, nachdem etwas geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium zugemischt ist; durch letzteres verhütet man das sonst regelmässige leidige Ueberschäumen, welches während der bei hoher Temperatur nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids stets plötzlich und stürmisch eintretenden Reaction leicht geschieht. Es entweicht beim Uebergehen des überschüssigen Phosphoroxy-

¹⁾ Steigert man die Temperatur so hoch, dass die Flüssigkeit kräftig siedet, dann verläuft die Reaction ganz anders. Das Produkt riecht stark nach Benzoylchlorid, und die Destillation, genau so ausgeführt, wie bei den weniger stark erhitzten Ingredienzien, liefert reichlich ein schön weisses, sofort krystallinisch erstarrendes Produkt, welches stark nach Benzoylchlorid riecht. Es ist vermuthlich Salicylsäurechlorid gemischt mit Chlorsalicylsäure (O-Chlorbenzoësäure). Denn beim Behandeln mit Wasser, besonders mit Alkalien, findet unter starker Wärmeerzeugung Zersetzung statt in Salicylsäure und eine in seideglänzenden Nadeln krystallisirende chlorhaltige Säure, welche durch ihr leicht lösliches Kalksalz von der ersteren getrennt wurde. Der Schmelzpunkt, auch des Sublimates der letzteren, ist 137° (Chlorsalicylsäure schmilzt bei 138°—139°).

chlorids namentlich viel Chloräthyl und unter Zersetzung des Rückstandes Kohlensäure, dann destillirt wie oben, aber in etwas reichlicherer Menge, zuletzt im Kohlensäurestrom, das bald krystallinisch erstarrende gelbe, meist dunkel gefärbte Oel über. Die Reinigung gelingt auf die bereits oben mitgetheilte Weise.

Das Gemisch von Salicylsäure-Aethyläther und dem basischen Salz entsprechenden „Salicylätherkalium“:



ergab durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, von 91° und 173° Schmelzpunkt. Durch Kochen der ziemlich reinen Substanzen mit Natronlauge konnten beide leicht von einander getrennt werden.

Chemisches Verhalten des Oxydiphenylenketons.

Sein Verhalten gegen Calciumoxyd, welches letztere ja gewöhnlich etwas Calciumoxydhydrat enthält und in diesem Falle Zersetzung in Diphenylenoxyd und Diphenylketon bewirkt, lässt vermuthen, dass dasselbe ein Keton ist; seine leichte Löslichkeit in Alkalien lässt auf eine Oxyverbindung schliessen. Die bis jetzt beobachtete Beständigkeit gegen geschmolzenes Kalihydrat aber und die Widerstandsfähigkeit gegen Jodwasserstoffsäure (diese kann aber wegen offener Versuchsmängel nicht maassgebend in Betracht kommen) scheinen diese Ansicht nicht zu unterstützen.

1. Das Verhalten gegen Kalk

wurde so geprüft, dass in einem vorn schräg abwärts gebogenen Verbrennungsrohr, ähnlich wie bei einer Halogenbestimmung, nur mit Anwendung mässigerer Glühhitze, die Substanz über glühenden Kalk destillirt wurde. Unter lebhafter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung sammelte sich in der Vorlage etwas neutral reagirendes Wasser und ein nach Benzol riechendes Oel, das an der Luft bald zu eisblumenartigen Spiessen erstarrte.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus etwas verdünn-

tem Alkohol gewinnt man weisse glänzende Blättchen von angenehmem Geruch. Auf einem etwa 55° warmem Sandbade sublimiren aus diesem Produkt sehr leicht farblose, glänzende Nadeln von 49° Schmelzpunkt. Kühlt man die Sublimationsfläche¹⁾ aber ungenügend, so sublimirt ein Liquidum, das erst an der Luft in farblosen Säulen krystallisirt, welche schon bei 36° schmelzen, aber nach mehrtägigem Stehen in die bei 49° schmelzende Modification übergehen. Diese Substanz ist leicht löslich in Alkohol und scheidet sich in hübschen, wahrscheinlich rhombischen Säulen aus.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,203 Grm. lieferten 0,633 Grm. CO_2 und 0,112 Grm. H_2O .

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	85,7 %	85,2
H_{10}	10	5,5 „	6,1
O	16	8,8 „	—

Dies Resultat zeigt, dass die Substanz nicht ganz trocken war, aber nach den charakteristischen physikalischen Eigenschaften derselben ist an ihrer Identität mit Diphenylketon

(Benzophenon): $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$ nicht zu zweifeln.

Der Rückstand von diesem Sublimat, das eigentliche Hauptprodukt der Reaction mit Kalk, ist in Alkohol schwerer löslich als das Diphenylketon, und krystallisirt daraus in farblosen glänzenden Blättchen von angenehmem, für Diphenyloxyd charakteristischem Geruch. Der Schmelzpunkt desselben ist constant 82° . — Analyse:

1) 0,2107 Grm. gaben 0,6607 Grm. CO_2 u. 0,095 Grm. H_2O .

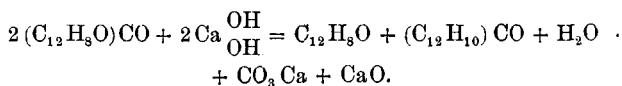
2) 0,2187 „ „ 0,6857 „ „ „ 0,1005 „ „

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{12}	144	85,7	85,5	85,5
H_8	8	4,8	5,0	5,1
O	16	9,5	—	—

¹⁾ Dazu diente eine kleine Kühlvorrichtung (s. die folg. Mittheilung über Saugtrichter etc., Fig. 3).

Die Reaction mit dem Calciumoxydhydrat enthaltendem Aetzalkali ist demnach vielleicht folgendermaassen verlaufen¹⁾:



2. Verhalten zu Zinkstaub.

Nächst dem Verhalten des Oxydiphenylenketons zu Kalk ist das zu glühendem Zinkstaub bemerkenswerth. Die Reaction ebenso ausgeführt, wie mit Kalk, ergab ein angenehm nach Diphenyl riechendes Produkt, aus welchem durch Lösen in Natronlauge ein Körper isolirt wurde, der, mit Säure wieder abgeschieden, aus Alkohol in schönen farblosen Säulen krystallisirt.

Der Schmelzpunkt dieser sehr leicht sublimirenden Substanz ist 51°. Von letzterer hatte ich zu wenig zur Verfügung, als dass ich eine Verbrennung hätte vornehmen können.

Der in Natronlauge unlösliche Theil ist in grösserer Menge entstanden und krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen, glänzenden, vierseitigen Tafeln von angenehmem Geruch. Mit auf andere Weise dargestelltem Diphenyl schmilzt es gleichzeitig bei 71°.

Die Verbrennung lieferte folgende, für Diphenyl gut stimmende Zahlen:

0,2105 Grm. gaben 0,72 Grm. CO₂ und 0,1225 Grm. H₂O.

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C ₁₂	144	93,5 %	93,3
H ₁₀	10	6,4 „	6,4

Zu anderen Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Schwefelsäure, Natriumamalgam verhält sich das Oxydiphenylenketon indifferent. Auch gegen rauchende Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor zeigt sich die Verbindung beständig. Ein einziges Mal erhielt ich ein weiches weisses Produkt von angenehmem Geruch und 68° Schmelzpunkt, das vielleicht noch nicht völlig rein war.²⁾

¹⁾ Die isomere Verbindung, das Carbonyldiphenyloxyd wird durch Kalk nicht angegriffen.

²⁾ Das Gas im Fohr enthielt viel Wasserstoff und Kohlensäure,

Verhalten des Oxydiphenylenketons zu Oxydationsmitteln.

Verschiedene Versuche mit geschmolzenem Kalihydrat im Silbertiegel lieferten stets unveränderte Substanz. Bei niedriger Temperatur schwimmt ein gelbes Oel obenauf, das, bei höherer Hitze zähe und dann braungelb, eine festere Consistenz annimmt, so dass es mit dem Spatel zertheilt werden kann; schliesslich verflüssigt sich die Masse wieder und zersetzt sich.

Von Chromsäure wird die in Eisessig gelöste Substanz und von Chamäleon die alkalische Lösung derselben wesentlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Bemerkenswerth ist, dass Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid, auch bei höherer Temperatur, die Substanz nicht verändern.

Derivate des Oxydiphenylenketons.

1. Mononitroprodukt, $C_{12}H_7(NO_2O_2)$.

Rothe rauchende Salpetersäure löst die Substanz schnell auf und durch kurzes Erwärmen findet leicht Nitrirung statt unter gleichzeitigem Abspalten von Kohlensäure. Diese letztere wurde mittelst Kalkwasser nachgewiesen. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Produkt sofort aus; der in Alkohol und Chloroform schwerer lösliche Theil mit dem Schmelzpunkt: 224° krystallisirt in weissen Nadeln, die sich in Benzol und Eisessig, leicht auch in Natronlauge (in der letzteren mit rother Farbe) lösen.

Analyse:

I. 0,1705 Grm. gaben 9,5 Ccm. N bei 14° und 747 Mm. ($=0,01046$ Grm. N).

II. 0,299 Grm. gaben 16,3 Ccm. N bei 9° und 745 Mm. ($=0,01905$ Grm. N).

III. 0,189 Grm. gaben 0,437 Grm. CO_2 und 0,052 Grm. H_2O .

IV. 0,2255 „ „ 0,519 „ „ „ 0,062 „ „

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

wenig Phosphorwasserstoff, der Phosphor war stets fast ganz intact geblieben, wegen versäurten Zumischens von Sand, wodurch dem Entmischen der Substanzen vorgebeugt werden musste.

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₂	144	62,88 %	—	—	62,9	62,7
H ₇	7	3,06 „	—	—	3,09	3,09
N	14	6,12 „	6,06	6,03	—	—
O ₄	64	27,94 „	—	—	—	—

2. Dinitroderivat.

Unterhält man die Reaction der rauchenden Salpetersäure länger als oben, ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, so resultirt vorwiegend das Dinitroderivat, welches auch in Benzol schwer löslich ist und ein gelblich weisses, krystallinisches Produkt bildet, das bei ca. 235° schmilzt.

Die Stickstoffbestimmung ergab 10,29 % N statt 10,25 %, welche in der Verbindung C₁₂H₆N₂O₄ · O₂ enthalten sind.

Gleichzeitig mit diesem entsteht ein zweites dunkelgelbes Nitroprodukt, welches, noch schwerer löslich als das vorige, unter Zersetzung bei ca. 258° schmilzt. Es färbt Seide sehr hübsch gelb. Die Stickstoffbestimmung ergab 10,7 % statt 10,85 % für ein um 1 Atom sauerstoffärmeres Produkt, C₁₂H₆N₂O₄ · O.

3. Disulfonsäureverbindung.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme des siedenden Wasserbades auf Oxydiphenylenketon viel leichter als auf das isomere Carbonyldiphenyloxyd substituierend ein. Verursacht eine kleine Probe, in Wasser gegossen, keine Trübung mehr, so ist die Reaction beendet und man neutralisirt nun die mit Wasser verdünnte Lösung mittelst kohlensauren Baryts. Die abfiltrirte und weit eingedunstete, noch heisse Lösung scheidet schliesslich farblose, glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln des Barytsalzes aus.

Die analytischen Resultate dieses 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Salzes differirten um ca. $\frac{1}{2}$ % von den für die Verbindung C₁₃H₆O₂ · (SO₃)₂ · Ba berechneten Zahlen. Die freie Säure bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches, krystallinisches, weisses Pulver, das in Alkohol unlöslich ist.

Monobromverbindung, C₁₃H₇BrO₂.

Brom wird von unter Wasser befindlichem Oxydiphenylenketon leicht aufgenommen, es bildet sich namentlich

das Monobromprodukt, welches aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt ist 193°.

Analyse:

- 1) 0,2555 Grm. gaben 0,537 Grm. CO₂ und 0,068 Grm. H₂O.
 2) 0,359 „ „ 0,243 „ AgBr (= 0,1035 Grm. Br).

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
	1.	2.	1.	2.
C ₁₃	156	56,7 %	56,8	—
H ₇	7	2,5 „	2,9	—
Br	80	29,1 „	—	28,8
O ₂	32	11,6 „	—	—

III. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Kali, sowie auf meta- und paraoxybenzoësaures Natron.

Nach Untersuchung der oben geschilderten verschiedenen Produkte der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron war es interessant zu prüfen: 1) wie sich das neutrale Kalisalz dieser Säure, dessen vom Natronsalz verschiedenes chemisches Verhalten ja allgemein bekannt ist, gegen Phosphoroxychlorid verhalten würde, und 2) ob von den Salzen der beiden isomeren Oxybenzoësäuren etwa ähnliche Produkte wie die der Salicylsäure, durch das nämliche Reagens gewonnen werden. — Diese Fragen sind durch die folgenden, fragmentarischen Versuche noch nicht endgültig entschieden.

1) Auf neutrales salicylsaures Kali wirkt Phosphoroxychlorid dem äusseren Anschein nach ebenso wie auf das Natronsalz; das krystallinische Produkt riecht gleichfalls nach Phenol, ist aber in Wirklichkeit von den beiden oben geschilderten ganz verschieden. Durch Ausbreiten auf einer Gypsplatte von beigemengter Flüssigkeit getrennt, stellt die Substanz eine fast weisse krystallinische Masse dar mit einem schwach röthlichen Anflug. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, in 98proc. Alkohol und reagirt stark sauer. Durch Erwärmen dieser Lösungen erfolgt schnell Zersetzung in Salicylsäure und Phosphorsäure. In Chloroform scheint es völlig unlöslich zu sein; längere Zeit mit diesem in der

Wärme behandelt, schmolz das nun weisse Produkt bei 151° bis 152°. In wasserfreiem Aether ist es auch unlöslich, siedendem wasserhaltigen Aether aber entzieht es sofort das Wasser und zerfliesst unter ersterem, während die offenbar nur durch den Wassergehalt aufgenommene kleine Menge Substanz sich an den Gefässwänden wieder als krystallinisches weisses Produkt ausscheidet, welche bei 149° schmolz.

2) Neutrales metaoxybenzoësaures Natron mit Phosphoroxychlorid destillirt, liefert ein anfangs flüssiges Produkt, aus welchem man eine in gelben Nadeln krystallisirende chlorfreie Säure gewinnt, die sich mit purpurrother Farbe in Alkalien löst und durch Salzsäure daraus wieder gefällt, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei ca. 225° schmilzt. Diese Säure sublimirt unter Zersetzung, und das Sublimat krystallisirt aus Wasser in gelblichen Blättchen. Barythydrat löste nur einen Theil, der mit Salzsäure ausgefällt und, aus Alkohol umkrystallisirt, über 285° unter Zersetzung schmolz.

Die Verbrennung der letzteren Säure lieferte nachstehende Zahlen:

0,1175 Grm. gaben 0,305 Grm. CO_2 und 0,045 Grm. H_2O , entsprechend 70,1 % C und 4,2 % H. (Vielleicht steht dieses gelbe Produkt in Beziehung zum Euxanthon, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$, welches 68,5 % C und 3,5 % H erfordern würde.)

3) Neutrales paraoxybenzoësaures Natron mit Phosphoroxychlorid destillirt, giebt ein sehr beständiges chlorhaltiges Produkt, welches in etwas unreinem Zustande nach Diphenylenoxyd riecht. In Natronlauge ist es unlöslich. Erst aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann mit Wasserdampf gereinigt, bildet das überdestillirte weisse Produkt rhombische seideglänzende Blättchen, die constant bei 105° schmelzen; dasselbe gilt vom Sublimat.

Analyse:

- 1) 0,1095 Grm. gaben 0,269 Grm. CO_2 und 0,037 Grm. H_2O .
- 2) 0,1415 „ „ 0,0885 „ AgCl (= 0,0218 Grm. Cl)¹⁾,
entsprechend 15,4 % Cl.

¹⁾ Bei der Chlorbestimmung mit glühendem Aetzkalk trat der charakteristische Geruch nach Diphenylenoxyd auf.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C ₂₅	300	66,5 %	66,9	—
H ₁₆	16	3,5 „	3,7	—
Cl ₂	71	15,7 „	—	15,4
O ₄	64	14,2 „	—	—

Alle diese mehrfach mit den nämlichen Resultaten wiederholten Versuche lassen doch erkennen, wie ganz verschiedene Produkte durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die angegebenen Salze resultiren; in welchen Beziehungen dieselben aber zu den entsprechenden, aus dem neutralen und basisch-salicylsaurem Natron erhaltenen Körpern stehen, bedarf natürlich eines ausführlichen Studiums.

Es erübrigt noch, die bei der Darstellung des Carbonyldiphenyloxyds aus phosphorsaurem Phenyläther mit salicylsaurem Natron entstandenen Nebenprodukte in Kürze zu beschreiben, aus welchen einiger Anhalt für die nähere Erkenntniß jener Reaction in Aussicht stand:

1. Phenylbenzoësäure, C₁₂H₆ COOH.

(Schmelzpunkt 110°—111°.)

Bemerkenswerth ist die Bildung der bei 110°—111° schmelzenden Phenylbenzoësäure bei obiger Reaction, weil durch ihr Entstehen aus Salicylsäure die Ansicht unterstützt wird, dass es die Orthophenylbenzoësäure ist.

Man gewinnt sie leicht und reichlich durch Behandeln des Destillates von „salicylsaurem Natron mit phosphorsaurem Phenyläther“ mit Natronlauge, und führt sie nach der Trennung von Phenol zur Reinigung in ihr Barytsalz über, wobei der rothe Farbstoff leicht und vollständig entfernt wird. Aus diesem Salz mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, krystallisirt die freie Säure aus wenig heissem Alkohol in kleinen wasserhellen Nadeln¹⁾, oder aus verdünnter Lösung in gut ausgebildeten, glänzenden, vierseitigen, flachen,

¹⁾ Schmitz, Ann. Chem. Pharm. **193**, 120.

oft zolllangen Säulen, mit geneigten Endflächen. Der Schmelzpunkt ist constant 110° — 111° .

Analyse:

1) 0,294 Grm. gaben 0,848 Grm. CO_2 und 0,134 Grm. H_2O .

2) 0,3 „ „ 0,865 „ „ „ 0,136 „ „

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{13}	156	78,78 %	78,67	78,67
H_{10}	10	5,05 „	5,06	5,05
O_2	32	—	—	—

Das Barytsalz scheidet sich aus heissem Wasser in schönen Krystallbüscheln ab, die sich beim Erkalten der Lösung nicht vermehrten; es bestätigte sich Schmitz' Beobachtung somit vollständig. Die Identität mit der aus Diphenylenketon dargestellten Säure erweist sich überdies durch folgende Bestimmungen ihres Barytsalzes.

Das in der Wärme abgeschiedene Salz ergab nachstehenden Baryt- und Krystallwassergehalt:

1) 0,871 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0,381 Grm. BaSO_4 (= 0,2239 Grm. Ba).

2) 0,643 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,024 Grm. Wasser, entsprechend 3,37 %.

3) 1,4905 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,053 Grm. H_2O , entsprechend 3,55 %.

Berechnet.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2)_2$	= 394	74,2 %	—	—
Ba	= 137	25,8 „	25,71	—
	<hr/> 531			
H_2O	= 18	3,39 „	—	3,37
	<hr/> 549			3,55

Diphenyloxyd (Schmelzpunkt 27° — 28°).

Dem mit Natronlauge von Phenylbenzoesäure befreiten Produkt wird durch Wasserdampf ein wohlriechendes weisses Liquidum entzogen, welches meist erst im Kältgemisch in langen farblosen Nadeln krystallisirt, die unlöslich in Wasser sind, aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt war $27,5^{\circ}$. Ihr Dibromderivat liess

sich noch in reichlicher Menge durch Behandeln des flüssigen Theils erhalten. Das „Dibromdiphenyloxyd“ krystallisirt aus Alkohol in dünnen glimmerartigen Blättern von 58,5° Schmelzpunkt.¹⁾

Phenylenoxyd? C_6H_4O .

Das auch von Diphenyloxyd getrennte Produkt, wiederholt mit 45% Alkohol ausgezogen, hinterlässt wesentlich einen bei 110°—111° schmelzenden Körper.²⁾ Dieser lässt sich sehr schwer von den letzten Spuren beigemengten Carbonyldiphenyloxyds trennen, und der Schmelzpunkt solcher Substanz ist, wie früher gefunden, constant 103°—104°. Die völlige Reinigung³⁾ gelingt durch fractionirte Krystallisation aus viel Chloroform enthaltendem Alkohol, bei dessen Erkalten zuerst die farblosen glänzenden Nadeln sich auscheiden, deren Schmelzpunkt schliesslich constant 110° bis 111° ist.

Die Verbrennung lieferte nachstehende Zahlen:

1) 0,2565 Grm. gaben 0,7375 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O .

2) 0,1625 „ „ 0,466 „ „ „ 0,078 „ „

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet.			Gefunden.	
			1.	2.
C_6	72	78,25 %	78,4	78,2
H_4	4	4,35 „	4,9	5,3
O	16	17,4 „	—	—

Das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung ist, kurz zusammengefasst, folgendes:

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid:

I. auf basisch-salicylsaures Natron, resp. Kali, sowie auf Salicylätherkalium entsteht ein Keton, welches als Carbonyl-

¹⁾ Merz u. Weith, Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 191.

²⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. **150**, 13. — Märker, das. **124**, 249.

³⁾ Vortheilhaft fand ich, das noch viel Keton enthaltende Produkt zwischen mehreren Lagen Fliesspapier in dünner Schicht zu vertheilen und in einem auf 120° geheizten Luftbade unter gleichzeitiger Belastung zum Schmelzen zu bringen, wodurch die geschmolzene Masse, vom Papier aufgesaugt, von dem grössten Theile des unveränderten Ketons getrennt wird.

diphenyloxyd betrachtet werden kann. (Am besten geschieht die Darstellung desselben durch Erhitzen von phosphorsaurem Phenyläther mit neutralem salicylsaurem Natron. Nascirendes Phenol wirkt wahrscheinlich auf 1 Atom des im Ueberschuss angewandten Phosphoroxychlorids so, dass erst phosphorsaurer Phenyläther gebildet wird und dieser dann weiter auf Salicylsäure reagirt.)

Das Carbonyldiphenyloxyd vom Schmelzpunkt 173° bis 174° wird übergeführt in:

1. Methyldiphenyloxyd durch Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub, und dieses mit „Phosphorchlorid“ in eine zweibasische Aetherphosphorsäure;
2. a. in Carbonyldioxydiphenyl } durch Schmelzen mit
b. in Salicylsäure und Phenol } Kalihydrat;
3. in eine Verbindung $\left\{ \begin{array}{l} (C_{12}H_5O)CO \\ (C_{12}H_5O)CH_2 \end{array} \right\}$ durch Natriumamalgam;
4. in Substitutionsderivate durch Einwirkung von Brom, Salpeter- und Schwefelsäure.

II. auf neutrales salicylsaures Natron, sowie auf Salicyläther entsteht ein dem obigen isomerer Körper, den man als Oxydiphenylenketon auffassen kann. Das letztere wird zerlegt:

1. durch glühenden Kalk in Diphenylketon und Diphenylenoxyd;
2. durch Zinkstaub in Diphenyl und einen in Alkali sehr leicht löslichen Körper;
3. die Substitutionsderivate desselben mit Brom, Salpeter- und Schwefelsäure sind leichter als die des isomeren Ketons darstellbar, und die Nitrirung erfolgt unter Austritt eines Atoms Kohlenstoff als Kohlensäure.

III. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid

a. auf neutrales salicylsaures Kali beobachtet man ein ganz anderes Verhalten, als bei dem entsprechenden Natronsalz, das Produkt ist phosphorsäurehaltig;

b. auf neutrales metaoxybenzoësaures Natron erhält man eine chlor- und phosphorsäurefreie Säure;

c. auf das neutrale paraoxybenzoësaure Natron aber gewinnt man ein neutrales chlorhaltiges Produkt.

IV. Phosphorsäure-Phenyläther liefert mit den Salzen aller drei Oxybenzoësäuren Carbonyldiphenyloxyd. Daneben laufen noch andere Processe her, welche z. B. mit salicylsaurem Natron die Bildung folgender Körper veranlassen: O-Phenylbenzoësäure, Diphenyloxyd, Phenylenoxyd (?).

Zum Schluss möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich die Untersuchung weiterzuführen gedenke.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 1882.

Ueber einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und eine Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen;

von

Demselden.

Zwei einfache Vorrichtungen: 1) zum Filtriren und 2) zum Sublimiren, die mir im Laufe der vorstehenden Untersuchungen einige Bequemlichkeit gewährten, seien hier beschrieben.

1. Zum schnellen Filtriren diente mir der in Fig. 1, S. 310, veranschaulichte „Saugtrichter“, welcher gestattet, auch in sehr enge Cylinder abzusaugen, weil der verlängerte Trichterhals in ein wenig weiteres Glasrohr eingeschmolzen ist, woran seitlich das mit einer Saugpumpe zu verbindende Rohr sitzt, so dass einfach durchbohrte Korke zum Einsetzen des Trichters in die Gefässe genügen. Andererseits aber kann man durch Combination mit der in Fig. 2, S. 310, dargestellten Flasche ohne Boden, die mittelst Fett luftdicht auf eine Glasplatte passt, in sehr weite Bechergläser oder Krystallisirschalen direct filtriren, ohne durch Spritzen irgend welchen Verlust zu haben, da die Gefässe dem Trichterhalse mittelst Unterlagen so genähert werden können, dass das Filtrat unmittelbar an den Wandungen hinabfließt. Einen