

diese Ansicht experimentell zu prüfen. Wir werden ferner das Dinotrobenzol in Dinitrobenzol überzuführen suchen und mit dem bekannten, mit welchem es unserer Voraussetzung nach identisch sein müsste, vergleichen.

216. William H. Doer: Ueber einige Abkömmlinge des Diphenylmethans.

(Mittheilungen aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. October.)

Das Diphenylmethan, welches als Material für die folgende Untersuchung diente, wurde nach Zincke's *) Methode durch Einwirkung von fein vertheiltem Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Benzol bei Siedehitze dargestellt. Es stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, nach Orangen riechende krystallinische Masse dar, welche bei 26° zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit schmilzt. Als hauptsächliches Nebenprodukt wurde ein noch nicht näher untersuchter farbloser Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen krystallisirte und bei 83° schmolz.

Dinitro-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ wurde durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in kalter rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. = 1.5 erhalten. Die Säure erwärmt sich stark und es muss daher gut gekühlt werden. Nach vollendeter Reaction wurde in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Nitroprodukt in gelblichen Flocken ausschied, welche mit Alkohol ausgekocht und darauf aus heissem Benzol umkrystallisirt wurden. Das Dinitro-Diphenylmethan krystallisirt in langen spröden, irisirenden Nadeln, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aetherweingeist und Aether, leichtlöslich in heissem Benzol und Eisessig. Es schmilzt bei 183° und lässt sich nicht sublimiren.

Isodinitro-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ entstand bei längerer Digestion von Diphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1.4 auf dem Wasserbade. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen strohgelben, blau reflectirenden Nadeln und schmilzt bei 172° C. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Tetranitro-Diphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung eines Gemisches von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Diphenylmethan. Die Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur so heftig, dass man stark kühlen muss, um eine tiefer

*) Diese Berichte 1872, 298.

gehende Zersetzung zu vermeiden. Neben dem neuen Nitroprodukt entsteht dabei noch etwas Dinitro-Diphenylmethan vom Sp. 183°. Das Tetranitro-Diphenylmethan ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in Benzol, etwas leichter in Eisessig, aus welchem es beim Erkalten in hellgelben, stark glänzenden, harten Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 172° und lässt sich nicht sublimiren.

Diamido-Diphenylmethan $C_{13}H_{10}(NH_2)_2$ durch Reduction des Dinitroproduktes vom Sp. 183° erhalten, krystallisirt aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche dem Benzidin täuschend ähnlich sehen und bei 85° schmelzen. Das Chlorhydrat dieser Base ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in kleinen weissen Blättchen. Das Sulfat krystallisirt aus Wasser in glänzenden Krystallblättchen und ist sehr schwerlöslich in Alkohol.

Das Amidoprodukt des Isodinitro-Diphenylmethans zeigt eine so leichte Zersetzlichkeit, dass es nicht gereinigt und analysirt werden konnte. Seine Salze sind sehr löslich und zersetzen sich ebenso leicht wie die freie Base.

Diphenylmethan-Disulfosäure bildet sich beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit einem starken Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung. Die klare Lösung wurde in viel Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure mit Kreide neutralisirt. Der gelöste Gyps wurde dann mit Barythydrat zersetzt und freier Kalk und Baryt durch Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat enthielt nun das Baryum- und Calciumsalz der Sulfosäure; es wurde durch genaue Zersetzung mit reinem Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz übergeführt, die wässrige Lösung des letzteren stark eingedampft und mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch eine Ausfällung des Kaliumsalzes bewirkt wurde. Das Kaliumsalz der Disulfosäure $C_{13}H_{10}(SO_3K)_2 + H_2O$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen, glänzenden Prismen. Das Baryumsalz $C_{13}H_{10}(SO_3)_2Ba$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in sehr kleinen weissen Schüppchen; in Alkohol ist es unlöslich. Das Kupfersalz $C_{13}H_{10}(SO_3)_2Cu$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, grünschimmernden Blättchen, welche im Wasser mit saftgrüner Farbe löslich sind.

Die freie Disulfosäure $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$ krystallisirt aus Wasser in kleinen zerfliesslichen Blättchen, aus Alkohol in baumförmig gruppirten Nadelchen, in Aether ist sie unlöslich. Sie zeigt den $Sp = 59^{\circ}$

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine ätherische Lösung von Diphenylmethan lebhaft ein, erzeugt aber nur schmierige Produkte, aus welchen sich erst nach monatelangem Stehen Krystall-

krusten abscheiden, die aus absolutem Aether in grossen farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln krystallisiren. Da die vorhandene Substanz nur zu einer Brombestimmung ausreichte, so konnte nur bestimmt werden, dass ein Tetrabromprodukt vorlag, während es unentschieden bleiben musste, ob dasselbe Substitutions- oder Additionsprodukt sei.

Zincke *) hatte bei der Oxydation des Diphenylmethans Benzophenon erhalten; es war also anzunehmen, dass durch Oxydation der beiden Dinitro-Diphenylmethane zwei isomere Dinitro-Benzophenone entstehen würden. Der Versuch hat diese Annahme auch bestätigt; von den beiden resultirenden Dinitro-Benzophenonen ist das Eine identisch mit einem bereits bekannten, während das Andere neu ist.

Dinitro-Benzophenon $C_{13}H_8(NO_2)_2O$ bildet sich beim längeren Kochen von Dinitro-Diphenylmethan mit einem ziemlich concentrirten Chromsäure-Oxydationsgemisch. Es entsteht auch beim directen Nitriren von Benzophenon in der Kälte und ist identisch mit Linnemann's **) Dinitro-Benzophenon, welches er durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzhydrol gewonnen hatte. Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in kleinen glänzenden, farblosen Nadeln, welche bei $129^{\circ}5$ schmelzen.

Isodinitro-Benzophenon $C_{13}H_8(NO_2)_2O$ ist das Oxydationsprodukt des Isodinitro-Diphenylmethans und lässt sich nicht direct aus Benzophenon darstellen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in kurzen glänzenden, strohgelben Nadeln, welche bei 118° schmelzen. Beim längeren Stehen scheidet die alkoholische Lösung kleine honiggelbe Prismen aus, welche jedoch mit den Nadeln identisch sind. Löst man sie nämlich wieder in Alkohol, so krystallisiren zuerst wieder die Nadeln aus, und erst nach einigem Stehen erscheinen wieder die Prismen.

Diamido-Benzophenon, durch Reduction des Dinitro-Benzophenons entstanden, ist identisch mit dem Flavin v. Laurent & Chancel ***). Es ist unlöslich in Wasser und krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, welche den auffallend hohen Sp. = 165° haben.

Das Isodinitro-Benzophenon giebt kein analysirbares Amidprodukt.
Bonn, im Juli 1872.

*) Diese Berichte 1871, 509.

**) Ann. Chem. Pharm. 133. 1 ff.

***) Journ. pract. Chem. 46, 509.