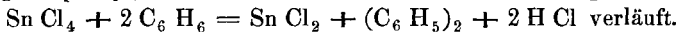


brachte Apparat. Der Process verlief nicht in der erwarteten Weise nach folgender Gleichung:



sondern es bildete sich unter Reduction des Zinnchlorids zu Zinnchlorür unter starker Chlorwasserstoffentwicklung eine reichliche Menge Diphenyl, so dass der Process nach der Gleichung:



Nach Beendigung dieser Versuche fand ich im diesjährigen Junihefte des Chem. soc. J., Nr. 163, pag. 30 eine Notiz des Hrn. Watson Smith, welche ohne nähere Beschreibung über ähnliche Resultate derselben Versuche berichtet. Ich kann die Angaben daher im Allgemeinen bestätigen, denselben folgende Détails hinzuzufügen. Es bildete sich bei der von mir angewandten Temperatur der schwachen Rothgluth eine tiefroth gefärbte Flüssigkeit, während Ströme von H Cl entweichen, und Zinnchlorür in die kälteren Theile des Apparates sublimirte. Weder die von W. Smith beobachtete Abscheidung von Zinn konnte ich unter diesen Umständen bemerken, noch war es möglich, auch nur spurenweise Anwesenheit einer organischen Zinnverbindung zu constatiren.

Das Diphenyl wurde nach einmaliger Destillation frei von jeder höher siedenden Beimengung in reichlicher Menge gewonnen (150 Gr. aus 1 Kilo Benzol nach 2 tägiger Einwirkung).

Als Darstellungsmethode des Diphenyls könnte ich den von mir eingeschlagenen Weg nur dann empfehlen, wenn sich die (wegen der Sublimation des Zinnchlorürs und wegen des hierdurch veranlassten Verstopfens der Röhren erforderliche) Beaufsichtigung des Apparates umgehen liesse.

Tübingen, 10. December 1876.

### 508. W. Michler u. Ch. Dupertuis: Synthese von Ketonen aus Dimethylanilin.

(Eingegangen am 17. December.)

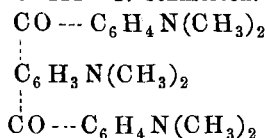
In einer früheren Abhandlung hat der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Chlorkohlenoxyd zwei ketonartige Verbindungen entstehen.

Wir haben versucht, die Bedingungen näher festzustellen, unter welchen sich dieselben bilden und theilen im folgenden unsere Versuche mit, nach welchen jede dieser beiden Verbindungen für sich leicht erhalten werden kann.

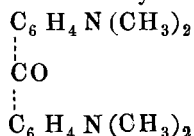
Erhitzt man Dimethylanilin fast bis zum Kochen unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorkohlenoxyd, so wird letzteres vollständig absorbt. Nachdem kein Gas mehr aufgenommen wird, entfernt man

das noch vorhandene Dimethylanilin mit Salzsäure und krystallisirt das Reactionsprodukt aus heissem Alkohol um.

Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich die für das Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol<sup>1)</sup> charakteristischen Krystalle aus, welche bei 122° C. schmelzen.

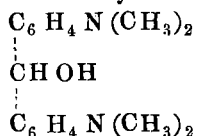


Zur Darstellung von Tetramethyldiamidobenzophenon



wird in eine abgewogene Menge Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur und unter öfterem Umschütteln so lange Chlorkohlenoxyd eingeleitet, bis die Gewichtszunahme die theoretische ist, welche die Bildung der Base erfordert. Das Reactionsprodukt wird hierauf zur Entfernung von noch vorhandenem Dimethylanilin mit Wasser gekocht, wobei sich die neue Base noch behaftet mit einem blauen Farbstoff, ausscheidet; durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronhydrat wird die Base in hellen Flocken erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit kaltem Alkohol erhält man dieselben rein vom Schmelzpunkt 179° C.

Beim Erhitzen dieses Körpers in einen Strom von Salzsäuregas, entweicht ein brennbares Gas, welches mit grüner Flamme brennt. Natriumamalgam wirkt ebenfalls auf die Base ein. Tetramethylamidobenzophenon wurde in Alkohol gelöst und einige Stunden am aufsteigenden Kühler mit Natriumamalgam erhitzt. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltrirt und die alkoholische Lösung zur Trockene verdampft; durch Waschen mit Wasser wurde das Alkali entfernt und der Rückstand aus Aether umkrystallisirt, wobei sich kleine Krystalle absetzten, welche bei 96° C. schmelzen. Der Körper, wahrscheinlich das entsprechende Benzhydrol



zeigt basische Eigenschaften; er löst sich leicht in Aether und Alkohol und zwar im letzteren Lösungsmittel, sowie in Eisessig mit in-

<sup>1)</sup> Michler, diese Berichte IX, 717.

tensiv blauer Farbe auf, welche auf Zusatz eines Alkalis wieder verschwindet.

Diese merkwürdige Eigenschaft eines vollkommen farblosen Körpers sich in ebenfalls farblosen Flüssigkeiten prachtvoll tiefblau zu lösen, erinnert an das Verhalten der Pseudonitrole.<sup>1)</sup> Diese Substanz wird noch weiter untersucht.

#### Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin.

Wir haben auch das Verhalten anderer Chloride gegen Dimethylanilin untersucht. Indem wir beabsichtigten, ein dem Tetramethylamidobenzophenon analoges Keton darzustellen, liessen wir 1 Mol. Chlorbenzoyl auf 2 Mol. Dimethylanilin im zugeschmolzenen Rohr bei ca. 150 bis 180<sup>o</sup> einwirken.

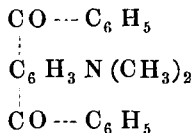
Nach dieser Zeit war der Röhreninhalt in eine dicke Krystallmasse verwandelt. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser gekocht, die ölige Schicht in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei der grösste Theil über 360<sup>o</sup> C. überging und nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu einer prachtvollen Krystallmasse erstarrte.

Auch durch mehrstündiges Erhitzen von Chlorbenzoyl mit Dimethylanilin in einem Kolben mit Rückflusskühler wird dieser Körper leicht erhalten.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

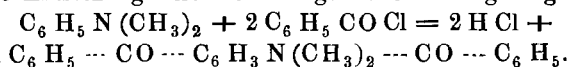
Berechnet.	Gefunden.
C = 80.02 pCt.	80.38 pCt.
H = 5.7 „	6.43 „
N = 3.7 „	3.6 „

Nach Formel und Bildungsweise ist der Körper als Dimethylamidodibenzoylbenzol



anzusprechen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in prachtvollen Krystallen, welche bei 55<sup>o</sup> C. schmelzen.

Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Zürich, Lab. des Hrn. Prof. V. Meyer.

<sup>1)</sup> V. Meyer und Locher, diese Ber. VII, 1506.