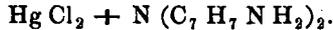
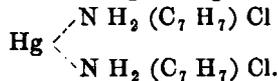


Sehr schön krystallisierend ist eine Verbindung des p-Toluidins mit  $\text{Hg Cl}_2$ , nur krystallinisch eine solche aus o-Toluidin.

Schichtet man in der Kälte auf die alkoholischen Lösungen der Basen alkoholische Sublimatlösung, so entstehen nach einiger Zeit weisse, krystallinische Niederschläge, die in Wasser unlöslich, von Alkohol und von Aether ziemlich leicht gelöst werden und am Lichte sich gelb färben. Der mit p-Toluidin erzeugte Niederschlag krystallisirt aus Aether in prachtvollen, dicken Nadeln. Im trockenen Zustande zersetzen sich diese Verbindungen bei einer Temperatur über  $70^\circ$  unter Abgabe von o- oder p-Toluidin. Sie schmelzen unter geringer Zersetzung; die o-Verbindung bei  $113\text{—}115^\circ$ , die p-Verbindung bei  $123\text{—}125^\circ$ . Behufs der Reindarstellung der p-Verbindung wurden ätherische Lösungen abgewogener Mengen von  $\text{Hg Cl}_2$  und p-Toluidin mit einander vermischt und der entstehende Niederschlag mit wenig Aether gewaschen und dann bis  $40^\circ$  getrocknet. Die Analyse führte zur Formel.



Die Substanz ist demnach der von Zinin und von Gerhardt beobachteten Anilinverbindung analog und entspricht dem Schema:



## 184. W. Staedel: Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe.

### II. Mittheilung.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### I. Benzophenon- und Diphenylmethanderivate von H. Prätorius.

Diamidobenzophenon,  $\text{C}_{13} \text{H}_8 (\text{NH}_2)_2 \text{O}$ . Unter dem Namen Flavin beschrieben Chancel und Laurent diese Verbindung. Sie erhielten dieselbe durch Reduction ihres (unreinen) Dinitrobenzophenons mittelst Schwefelammonium in alkoholischer Lösung. Leichter gelingt die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure. Die freie Base bildet, aus heissem Wasser krystallisirt feine, gelbe Nadeln; Schmp.  $165^\circ$ . Chlorhydrat, schöne wohlausgebildete Täfelchen. Zindoppelsalz  $\text{C}_{13} \text{H}_8 (\text{NH}_2)_2 \text{O} \cdot 2 \text{HCl} + 2 \text{Sn Cl}_2$ , schöne Blättchen mit scharfen Kanten. Acetverbindung,  $\text{C}_{13} \text{H}_8 (\text{NH}_2 \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_2 \text{O}$ , farblose Nadeln; Schmp.  $226.5^\circ$ .

Nitroprodukte aus Diphenylmethan. Im Anschluss an die Untersuchung der Nitroprodukte des Benzophenons und Benzhydrols wurde auch die Nitrirung des Diphenylmethans unternommen,

um möglicherweise so zu dem bei  $129^{\circ}$  schmelzenden Dinitrobenzophenon Linnemann's zu gelangen. Ueber die Einwirkung von Salpetersäuren verschiedener Concentration auf Diphenylmethan liegen recht ausführliche Angaben von Doer vor. Aus dessen Inauguraldissertation, die derselbe so gütig war zu übersenden, konnte entnommen werden, welche Bedingungen Hr. Doer bei seinen Versuchen innegehalten hatte. Da die Ergebnisse der ersten Versuche, welche vor Eintreffen der genannten Abhandlung angestellt worden waren, nicht ganz mit Doer's Angaben übereinstimmten, so wurden sämtliche Nitrirungsversuche nach der Beschreibung Doer's sorgfältig wiederholt.

Es stellte sich heraus, dass auch aus Diphenylmethan kein bei  $129^{\circ}$  schmelzendes Dinitrobenzophenon erhalten werden kann. Die eingehende Beschreibung der zahlreichen Versuche einer ausführlichen Abhandlung überlassend, welche demnächst zur Veröffentlichung gelangen wird, seien hier nur die Resultate kurz zusammengestellt.

Diphenylmethan wurde stets ganz rein (durch Sdp. und Schmp. controlirt) angewandt und mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 und 1.5 behandelt. Immer bildete sich der Hauptmasse nach das bei  $183^{\circ}$  schmelzende, in Nadeln krystallisirende Dinitrodiphenylmethan, welches Hr. Doer beschreibt. Mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessig oxydirt, liefert dieses das bei  $189^{\circ}$  schmelzende Dinitrobenzophenon. Ferner entstand aus Diphenylmethan stets mehr oder weniger Benzophenon, vornehmlich bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, wodurch die Reingewinnung der Nitroprodukte erheblich erschwert wird. In sehr kleiner Menge, wenige Procente des Gesamtproduktes nur ausmachend, bildete sich stets noch ein anderes Dinitrodiphenylmethan. Dieses krystallisirt aus Benzol in schönen, derben, prismatischen Krystallen, die bei  $118^{\circ}$  schmelzen und bei Oxydation mittelst  $\text{CrO}_3$  in Eisessig ein über  $196^{\circ}$  schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Produkt von der Zusammensetzung des Dinitrobenzophenons geben. Dinitrodiphenylmethan vom Schmp.  $172^{\circ}$ , welches Doer beschreibt, konnte auf keine Weise erhalten werden, ebensowenig ein bei  $118^{\circ}$  schmelzendes Dinitrobenzophenon, obgleich es nicht schwierig war, Krystalle von dem Schmp. 172 und  $118^{\circ}$  darzustellen, welche jedoch nicht rein, sondern Gemische waren.

Es giebt nach diesen und den früheren Beobachtungen drei Dinitrobenzophenone von den resp. Schmp.  $149^{\circ}$ ,  $189^{\circ}$  und über  $196^{\circ}$  (vielleicht noch ein viertes von niedrigerem Schmelzpunkt als das erste, aus Benzophenon direkt entstehend; siehe die erste Mittheilung, diese Berichte X, 1836) und zwei Dinitrodiphenylmethane von dem resp. Schmp. 118 und  $183^{\circ}$ . Durch Oxydation lassen sich die Diphenylmethanderivate in die entsprechenden Benzophenonderivate verwandeln und entsprechen sich die Verbindungen von den resp. Schmp.

118 und  $196^{\circ}$

183 -  $189^{\circ}$ .

## II. Ueber Dioxydiphenylketon von Fr. Gail.

Benzoyläther des Dioxydiphenylketons,  $\text{CO} = [\text{C}_6\text{H}_4 \dots \text{O} \dots \text{C}_7\text{H}_5\text{O}]_2$ , aus Benzoyläther des Dioxydiphenylmethans durch Oxydation mittelst  $\text{CrO}_3$  in Eisessig erhalten, bildet weisse, glänzende Blättchen, Schmp.  $181-182^\circ$ ; leicht löslich in Eisessig und heissem Benzol, wenig löslich in Aether und in Alkohol.

Dioxydiphenylketon,  $\text{CO} = [\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}]_2$ , aus der vorigen Verbindung durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's, bildet aus Wasser krystallisirt Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol compacte, wahrscheinlich monokline Krystalle; Schmp.  $210^\circ$ ; löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und in kohlen saurem Natrium.

Essigäther des Dioxydiphenylketons,  $\text{CO} = [\text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]_2$ , aus der vorigen Verbindung und Acetylchlorid, und durch Oxydation aus dem Essigäther des Dioxydiphenylmethans, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln; Schmp.  $152^\circ$ .

Aethyläther des Dioxydiphenylketons. Aus Dioxydiphenylmethannatrium und Aethyljodid hatte Beck den Diäthyläther des Dioxydiphenylmethans dargestellt, welcher ihm bei der Oxydation den bei  $131^\circ$  schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden neutralen Aether des Dioxydiphenylketons lieferte. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Dioxydiphenylketon, alkoh.  $\text{KOH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Bei dieser letzteren Reaction bildete sich jedoch stets noch ein anderer aus Alkohol in compacten Krystallen ausschliessender Körper vom Schmp.  $146-147^\circ$ . Während sich der neutrale Aethyläther nicht in kalter Natronlauge löst, wurden die compacten Krystalle leicht davon aufgenommen. Sie scheinen den sauren Aethyläther vorzustellen.

### 185. W. Staedel: Ueber Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem ich durch Einwirkung von Chlor auf bei  $74^\circ$  siedendes, reines Trichloräthan oder Dichloräthylidenchlorid das bei  $127.5^\circ$  (uncorr.) siedende Tetrachloräthan dargestellt habe, ist die Reihe der, nach unseren heutigen Anschauungen, theoretisch möglichen Chlor-derivate des Aethans complet. Es ist wohl schon des Oefteren versucht worden, eine Beziehung der Siedepunkte dieser Chlorverbindungen unter einander aufzufinden; anscheinend jedoch vergeblich. Und doch existirt eine Regelmässigkeit in diesen Siedepunkten von überraschender Einfachheit.

An sich interessant, gewinnt diese Thatsache durch ihre Form eine erhöhte Bedeutung, weil sie uns den Weg zeigt, auf welchem