

ich nicht sagen, ob die Rose'sche Beobachtung mit der meinigen genau übereinstimmt. Zu bedauern wäre im Falle vollkommener Uebereinstimmung jedenfalls, dass eine so interessante Thatsache bis jetzt seitens der Physiker und Krystallographen noch keine Beachtung gefunden zu haben scheint, wenigstens habe ich sie in Groth's phys. Krystallographie nicht erwähnt gefunden. Allerdings thut auch der Naumann'sche Jahresbericht für 1871 dieser Rose'schen Arbeit keine Erwähnung. St.

Tübingen, August 1878.

457. W. Staedel und E. Sauer: Ueber Dinitrobenzophenon und Dioxybenzophenon.

XIV. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

Dinitrobenzophenon vom Schmelzpunkt 189° erhält man leichter als durch Nitriren von Benzophenon, durch Oxydation des Dinitrodiphenylmethans (Schmelzp. 183°)¹). Zur Reduction wurde dasselbe mit wenig Weingeist übergossen, dann mit conc. Salzsäure und Zinn erwärmt. Während eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung stattfindet, wurde so lange Dinitrobenzophenon zuge-
tragen, als sich dasselbe rasch und vollständig auflöste. Die heisse Lösung wurde vom überschüssigen Zinn abfiltrirt und schied nach dem Erkalten, reichlicher nach dem Verdampfen, schöne Krystalle (etwas gelb gefärbt) eines Zinndoppelsalzes aus von der Formel $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 2SnCl_2$. Dieses Salz lässt sich aus angesäuertem Wasser gut umkrystallisiren. Daraus wurde das Chlorhydrat des Diamidobenzophenons, $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, bereitet. Dieses krystallisirt sehr leicht in grossen, dicken Tafeln. Uebergiesst man es mit wenig Wasser, so löst es sich anfänglich theilweise auf; die Lösung scheidet aber auf Zusatz von etwas mehr Wasser wieder feine, weisse Blättchen aus, welche wahrscheinlich ein basisches Salz darstellen. Aus angesäuertem Wasser kann das Chlorhydrat umkrystallisirt werden. Versetzt man die Lösung desselben mit Ammoniak, so scheidet sich die freie Base, das Diamidobenzophenon, als weisser, amorpher, rasch krystallinisch werdender Niederschlag aus, der in heissem Wasser etwas löslich ist, jedoch beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil zersetzt wird. Am besten reinigt man die Base, da sie auch aus Alkohol nur schlecht krystallisirt, indem man sie in Wasser und wenig Salzsäure löst und diese Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. War

¹) Diese Berichte XI, 744.

die Lösung nicht zu concentrirt, so scheidet sich die Base in schönen, weissen Nadeln ab, die bei 172° schmelzen. Aus einer sehr verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt sie beim längeren Stehen in kleinen, compacten, sehr flächenreichen Kryställchen.

Dioxybenzophenon, $C_{13}H_8(OH)_2O$, liess sich mit grösster Leichtigkeit und quantitativ aus dem Chlorhydrat des Diamidobenzophenons darstellen. Es wurde dasselbe in etwas angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt, sofort angesäuert und gekocht. Es trat alsbald lebhafte Stickstoffentwicklung ein und die anfangs farblose, auf Zusatz von Kaliumnitrit roth gewordene Flüssigkeit wurde wieder nahezu farblos. Nach dem Erkalten war sie erfüllt von langen, feinen Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein waren. Sie konnten sofort als das schon früher von dem Einen von uns und Fr. Gail¹⁾ beschriebene Dioxybenzophenon erkannt werden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag genau bei 210° wie der des Dioxybenzophenons aus Dioxydiphenylmethan. Zum Ueberfluss wurde, behufs Feststellung der Identität beider Dioxybenzophenone der Benzoyläther dargestellt, der nicht allein die charakteristischen Erscheinungen bei der Krystallisation, sondern auch den Schmelzpunkt 181 bis 182° mit dem Benzoyläther des Ketones aus Dioxydiphenylmethan gemein hatte.

Ein besonderes Interesse erlangt diese Verbindung durch die Beobachtungen von H. Caro und C. Graebe²⁾, A. Baeyer und J. Burkhardt³⁾ und von C. Liebermann⁴⁾. Caro und Graebe hatten durch Erhitzen von Aurin mit Wasser auf 220 bis 250° , Baeyer und Burkhardt durch Schmelzen von Phenolphthaleïn mit Kalihydrat und Liebermann aus Rosanilinchlorhydrat bei Einwirkung hochehitzten Wassers eine stickstofffreie Substanz erhalten, welche die gleiche procentische Zusammensetzung und Eigenschaften besass, wie das von dem Einen von uns und Gail entdeckte Dioxybenzophenon. Die geringen Abweichungen in den Schmelzpunkten, welche von den verschiedenen Bearbeitern beobachtet wurden, können wohl auf geringe Verunreinigungen zurückgeführt werden. So fanden Baeyer und Burkhardt den Schmelzpunkt des Dioxybenzophenons bei 206° statt bei 210° , den des Acetäthers bei 148° statt bei 152° , Liebermann giebt den Schmelzpunkt des Benzoyläthers zu 180 bis 181° , statt 181 bis 182° , an. Doch sind ausserdem die Differenzen auch zu gering, um an eine Identität aller der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen zweifeln zu lassen.

Anders als bei Anwendung von Zinn und Salzsäure verläuft die Reduction des Dinitrobenzophenons bei Anwendung von Zinkstaub

¹⁾ Diese Berichte XI, 746.

²⁾ Ebendasselbst XI, 1348.

³⁾ Ebendasselbst XI, 1299.

⁴⁾ Ebendasselbst XI, 1434.

und Salzsäure. Ohne näher auf diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung eingehen zu wollen, bemerken wir nur noch, dass einmal, als die Reduction so weit wie möglich getrieben wurde, auch Diamidobenzophenon entstanden war, welches uns beim Versuch, es aus Wasser umzukrystallisiren, ein schön krystallisirendes Zersetzungsprodukt lieferte. Als das durch Ammoniak aus seiner schwefelsauren Lösung gefüllte, noch unreine Diamidobenzophenon mit Wasser gekocht wurde, um es aufzulösen, ballte es sich zusammen und gab eine feste, amorphe Masse, während nur wenig sich löste. Diese amorphe Masse zeigte sich wohl in concentrirter, aber nicht in verdünnter Salzsäure löslich. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure schied sich auf Zusatz von etwas Wasser ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren liess und dann schöne, glänzende Säulen darstellte. Die Menge dieser Krystalle war zu gering für eine Untersuchung. In der Absicht, diese Krystalle in grösserer Menge herzustellen, wurde der Versuch mit grösseren Mengen von Dinitrobenzophenon wiederholt. Da jedoch die Mengenverhältnisse der angewandten Agentien bei diesem zweiten Versuche andere waren, als beim ersten, so erhielten wir nicht die gleichen Resultate. Während der Einwirkung des Zinks und der Salzsäure auf das Dinitrobenzophenon schied sich nämlich in nicht unbeträchtlicher Menge ein gelbrother Niederschlag aus und, nachdem die Reaction beendet war, enthielt die saure Lösung nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, deren Natur bis jetzt noch nicht hat festgestellt werden können. Der gelbrothe Niederschlag zeigte sich in allen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich. Aus Eisessig oder Anilin konnte er krystallisirt werden und gab dann rothbraune, mikroskopische Nadeln. Er ist nicht unzersetzt schmelzbar. Ueber seine Zusammensetzung behalten wir uns weitere Mittheilungen vor.

Tübingen, August 1878.

458. W. Staedel und G. Damm: Ueber Bromnitro- und Bromamidoanisole.

XV. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

Dibrom-*o*-nitrophenol, C_6H_2 $\begin{matrix} \diagup OH & (1) \\ \diagdown NO_2 & (2) \\ \diagup Br & (4) \\ \diagdown Br & (6) \end{matrix}$, [Schmp. 117.5°, aus

Dibromphenol 1.3.4 (OH) durch Nitriren (W. Körner) und aus *o*-Nitrophenol und Brom (Brunck)] wurde nach Körner's Vorschrift¹⁾

¹⁾ Gazz. chim. ital. IV, 392.