

geben keine Reaktionen, ebenso wenig wie die wohl am passendsten hier anzufügende Oxalsäure.

3. Von höheren basischen Oxydverbindungen erzeugen die Ferrisalze mit Diphenylamin blaue Färbung, mit Uebergängen theils in Grün, theils in Violett; mit Anilin giebt nur Ferricyankalium ein schwaches Orange, dem sich dann Violett beimischt. Mit Cupri-, Mercuri-, Stanni- und Platinsalzen¹⁾ erhielt ich keine chromatischen Reaktionen.

4. Superoxyde. Mit Diphenylamin: Wasserstoff- und Baryumhyperoxyd blau; Mangan- und Bleihyperoxyd grünlich. Mit Anilin: die beiden ersteren Körper keine, die beiden letzteren allmählich blaue Färbung.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht hervor, dass das Diphenylamin ein sehr empfindliches Reagens, wie auf Salpetersäure, so auch auf Chlorsäure ist. Es erfordert jedoch, ebenso wie das Anilin, Vorsicht bei der Anwendung in diesem Sinne. Vielleicht werden andererseits beide Basen gewissermaassen als Gruppen- oder Vorprüfungsreagentien für die qualitative Analyse nicht ohne Nutzen sein.

421. Paul Becker: Ueber das Metanitrodiphenylmethan.

[Mittheilung aus d. chem. Lab. d. Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 11. August.)

Victor Meyer hat den Benzylalkohol mit Benzol zu Diphenylmethan condensirt nach dem Vorgange der Baeyer'schen Aldehydsynthesen. Nun war es von Interesse mittelst der nitrirten Alkohole zu Nitroderivaten des Diphenylmethans zu gelangen, welche sich direkt nicht darstellen lassen, z. B. zu einem Mononitrodiphenylmethan. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. A. d. Baeyer versuchte ich die Darstellung des Metanitrodiphenylmethans durch Condensation von Metanitrobenzylalkohol mit Benzol.

Metanitrobenzylalkohol.

Den Metanitrobenzylalkohol erhielt Grimaux (Zeitschr. f. Chem. 1867, 562) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den entsprechenden Aldehyd. In einfacherer Weise erhält man den Alkohol nach der von Richard Meyer (diese Berichte XIV, 2394) für die Gewinnung des gewöhnlichen Benzylalkohols angegebenen Methode,

¹⁾ Die von Hofmann beobachtete Blaufärbung beim Vermischen von Platinchlorid und salzsaurem Diphenylamin konnte ich nicht erzielen; es entstand nur langsam eine grünbraune Trübung.

indem man sich statt des alkoholischen Kalis wässriger Kalilauge bedient.

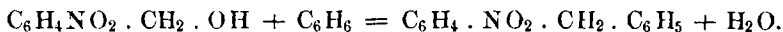
Zu diesem Zwecke trägt man am besten 2 Theile Aldehyd unter Abkühlen in eine Lösung von einem Theile Kali und 6 Theilen Wasser und lässt die Lösung über Nacht stehen. Durch Extrahiren mit Aether und nachheriges Verdunsten des letzteren wird der Metanitrobenzylalkohol als ein gelbes Oel gewonnen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Metanitrodiphenylmethan.

Zur Darstellung des Metanitrodiphenylmethans verfährt man folgendermassen: 1 Theil Alkohol wird in der 10fachen Menge wasserfreien reinen Benzols gelöst und diese Lösung in die 20fache Menge reiner concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln und Abkühlen eingetragen. Nach vollendeter Operation, die am besten gleich im Scheidetrichter vorgenommen wird, hebt man die Schwefelsäure ab und lässt die Benzollösung in Wasser fließen. Nach Abdestilliren des Benzols sammelt sich auf dem Boden des Kolbens eine ölige Flüssigkeit, welche sich nach der Trennung von dem Wasser durch Chlorcalcium leicht trocken lässt. Die Ausbeute ist circa 75 pCt. So wurde das Metanitrodiphenylmethan als eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit erhalten, die in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Die Analysen ergaben:

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	73.23	73.04 pCt.
H	5.16	5.18 »
N	6.57	6.88 »

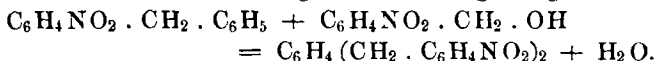
Die Condensation hat somit nach folgender Gleichung stattgefunden:



Bei Darstellung des Mononitrodiphenylmethans in grösseren Quantitäten beobachtete ich die Bildung eines Nebenproductes, welches sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit als weisser, krystallinischer Körper ausscheidet. Durch Lösen der Flüssigkeit in absolutem Alkohol wird die Abscheidung der Krystalle bedeutend beschleunigt.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
C	68.96	68.93 pCt.
H	4.59	4.77 »

Der Körper ist also ein Metadinitrodibenzylbenzol und seine Bildung hat wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattgefunden:



Condensirt man Metanitrodiphenylmethan mit Metanitrobenzylalkohol, so erhält man Krystalle von dem Schmelzpunkte (165°) des Metadinitrodibenzylbenzols.

Dinitrodiphenylmethan.

Trägt man das Metamonitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure ein, so erhält man beim Eingiessen der letzteren in viel Wasser feine, weisse Nadeln, die bei 94° schmelzen.

	Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N	10.85	11.21 pCt.

Der Körper ist ein Dinitrodiphenylmethan, in welchem eine Nitrogruppe in der Metastellung steht, und isomer mit den von Städcl dargestellten Dinitroverbindungen.

Metaamidodiphenylmethan.

Das Mononitrodiphenylmethan lässt sich mit Zinn und Salzsäure sehr leicht reduciren. Man gewinnt die Base am besten, wenn man das mit überschüssigen Alkali versetzte Reduktionsprodukt mit Aether extrahirt. Die Base krystallisirt aus Ligroin in schönen, messbaren Krystallen, sie schmilzt bei 46°.

	Ber. f. $C_{13}H_{13}N$	Gefunden
C	85.24	85.38 pCt.
H	7.10	7.39 »

Der Körper ist demnach ein Monoamidodiphenylmethan. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid lässt er sich leicht in die Acetylverbindung überführen, welche aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt.

	Ber. f. $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80.00	80.23 pCt.
H	6.75	7.05 »

Die Acetylverbindung schmilzt bei 91°.

Metanitrobenzophenon.

Durch Oxydation des Metanitrodiphenylmethans mit einer Auflösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, erhält man nach mehrstündigem Kochen das entsprechende Keton. Dasselbe scheidet sich nach dem Erkalten oder durch Eingiessen des Oxydationsgemisches in viel Wasser krystallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es ein krystallinisches, hellgelbes Pulver, das bei 92° schmilzt.

	Ber. f. $C_{13}H_9NO_3$	Gefunden
C	68.72	68.44 pCt.
H	3.96	4.12 »

Mit den Reduktionsprodukten dieses Metanitrobenzophenons bin ich augenblicklich noch beschäftigt.