

In ihrem Verhalten stimmen beide Körper unter sich und mit dem  $\alpha$ -Diphenol vollkommen überein:

Bleissig ruft in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, neutrales Eisenchlorid eine blauviolette Färbung hervor<sup>1)</sup>. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Diazobenzolchlorid bildet sich ein oranger Farbstoff. Uebergiesst man die mit wenig Wasser befeuchteten Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit etwas Nitrit versetzt ist, so lösen sie sich mit tiefrother Farbe auf, die durch Zusatz von Wasser und Natronlauge in braungelb umschlägt. Beim Versetzen einer Lösung der Krystalle in Eisessig mit Natriumnitrit entsteht eine gelbe Färbung, welche namentlich nach dem Uebersättigen mit Natronhydrat sehr deutlich hervortritt<sup>2)</sup>.

Ausser dem freien Di-*m*-diphenol haben wir auch den Methyläther sowie die Di-Acetylverbindung dieses Körpers dargestellt.

Der Dimethyläther,

Analyse: Ber. Proc.: C 78.50, H 6.54,  
Gef. » » 78.59, » 6.64,

bildet weisse, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 36°, welche sich aus 45procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Die Diacetylverbindung,

Analyse: Ber. Proc.: C 71.11, H 5.19,  
Gef. » » 70.97, » 5.23,

stellt Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 82.5° dar, welche sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol lösen.

### 395. W. Staedel: Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in einer früheren kurzen Mittheilung<sup>3)</sup> beschriebenen Dinitrobenzophenone, durch Nitriren von Benzophenon erhalten, waren ebenso wie das durch Oxydation des bei 118° schmelzenden Dinitrodiphenylmethans gewonnene bei 196° schmelzende Dinitrobenzophenon

<sup>1)</sup> Bei den ersten Versuchen war anstatt reinen, neutralen Eisenchlorids eine basisches Salz enthaltende Lösung benutzt worden. Dadurch erklärt sich der Widerspruch, in welchem die obigen Angaben mit einzelnen in der Dissertation gemachten Annahmen stehen.

<sup>2)</sup> Die übrigen bis jetzt bekannten Diphenole verhalten sich gegen die genannten Agentien (mit Ausnahme des Bleiessigs) mehr oder weniger anders.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 2577.

bezüglich ihrer Constitution noch unerforscht. Zwar hatte sich ergeben, dass der zuletzt genannte Körper in ein Dioxybenzophenon überführbar ist, welches mit Michael's Salicylphenol<sup>1)</sup> identisch sich erwies, und man konnte, darauf gestützt, annehmen, dass dem bei 196<sup>0</sup> schmelzenden, sogenannten  $\delta$ -Dinitrobenzophenon die Formel  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{CO}}\text{C}_6\text{H}_4\overset{2}{\text{NO}_2}$  zukäme.

Versuche zur Darstellung des Salicylphenols nach Michael's Angabe zeigten jedoch, dass hierbei ebensowohl, je nach den Versuchsbedingungen, das längst bekannte  $\alpha$ -Dioxybenzophenon, Schmelzpunkt 210<sup>0</sup>, welches als Di-*p*-verbindung allgemein betrachtet wird, entsteht, wie das Salicylphenol. Wie Hr. E. Moyat zuerst beobachtete, erhält man bei diesen Versuchen entweder nur  $\alpha$ -Dioxybenzophenon oder Salicylphenol oder eine Mischung beider. Hr. Ladewig hat die Beobachtungen des Vorgenannten bestätigt und ist dermalen damit beschäftigt, diese Erscheinung eingehender zu untersuchen.

Nach diesen Resultaten war der Schluss auf die Constitution des sogen.  $\delta$ -Dinitrobenzophenons unsicher geworden. Aus andern Beobachtungen hat sich jedoch ergeben, dass diesem Körper thatsächlich die oben aufgeführte Formel zukommt.

Versuche, welche Hr. Georg Muth bereits vor drei Jahren auf meine Veranlassung begann und welche Hr. E. Moyat fortgesetzt und im Frühjahr 1892 abgeschlossen hat, haben nun volle Aufklärung über die Constitution aller der in der oben citirten kurzen Mittheilung beschriebenen Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons gebracht. Dieselben seien im Nachstehenden kurz skizzirt.

1. *o*-Nitrodiphenylmethan, dargestellt nach dem etwas modificirten Verfahren von R. Geigy und W. Koenigs<sup>2)</sup>, liefert beim Nitriren in sehr reichlicher Menge das bei 118<sup>0</sup> schmelzende Dinitrodiphenylmethan, neben kleinen Mengen einer anderen, noch nicht näher untersuchten Nitroverbindung.

2. *o*-Nitrobenzophenon, aus dem Vorigen durch Oxydation gewonnen, giebt zwei Dinitrobenzophenone vom Schmp. 126<sup>0</sup> und 188<sup>0</sup>, also  $\epsilon$ - und  $\gamma$ -Dinitrobenzophenon, letzteres in reichlicherer Menge.

3. *p*-Nitrodiphenylmethan<sup>3)</sup>, welches aus *p*-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid sehr leicht rein erhalten wird, liefert reichlich  $\alpha$ -Dinitrodiphenylmethan, Schmp. 183<sup>0</sup>, und in kleinerer Menge  $\delta$ -Dinitrodiphenylmethan, Schmp. 118<sup>0</sup>.

4. *p*-Nitrobenzophenon, aus dem vorigen durch Oxydation gewonnen, giebt eine Mischung von  $\alpha$ - und  $\delta$ -Dinitrobenzophenon vom

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 5, 85.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2400.

<sup>3)</sup> Von Basler (diese Berichte 16, 2714) aus *p*-Nitrobenzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure zuerst dargestellt.

Schmp. 189° und 196°, neben einem neuen bei 172° schmelzenden Dinitrobenzophenon.

5. *m*-Nitrodiphenylmethan, nach P. Becker<sup>1)</sup> durch Condensation von *m*-Nitrobenzylalkohol mit Benzol in Gegenwart {von conc. Schwefeloes dargestellt, lässt in erster Linie ein bei 101° bis 102° schmelzendes, in schönen, langen Nadeln krystallisirendes Dinitrodiphenylmethan entstehen, welches bei der Oxydation das oben erwähnte, bei 172° schmelzende Dinitrobenzophenon liefert.

6. *m*-Nitrobenzophenon, aus dem Vorigen durch Oxydation gewonnen, giebt als Hauptproduct das  $\beta$ -Dinitrobenzophenon, Schmelzpunkt 148—149°, neben kleinen Mengen des bei 126° und des bei 172° schmelzenden Körpers.

7.  $\gamma$ -Dinitrobenzophenon, Schmp. 188°, lässt sich leicht durch Reduction und Diazotiren des Diamidobenzophenons in Xanthon verwandeln; nebenbei entsteht, wie Hr. Fr. Schmitt bestätigen konnte, ein bei 114° schmelzender, früher als  $\gamma$ -Dioxybenzophenon bezeichneter Körper, dessen genauere Untersuchung Hr. Fr. Weber begonnen hat.

Aus den hier beschriebenen Beobachtungen lassen sich wohl mit Recht die folgenden Constitutionsformeln ableiten:

$\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CO C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2$					
4	1	4	Schmp. 189°	(a)	
2	1	2	» 188°	(γ)	
4	1	2	» 196°	(δ)	
3	1	2	» 126°	(ε)	
3	1	3	» 148—149°	(β)	
3	1	4	» 172°		
$\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2$					
4	1	4	» 183°	(α)	
4	1	2	» 118°	(δ)	

zumal die aus obigen Dinitrobenzophenonen dargestellten Diamido- und Dioxyderivate durch ihr ganzes Verhalten sich als symmetrische Verbindungen zu erkennen geben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2090.