

431. L. Gattermann und H. Rüd: Ueber die Condensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen.

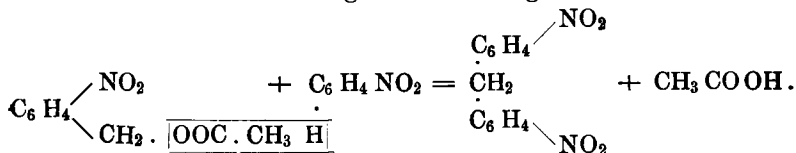
(Eingegangen am 11. August.)

Wie V. Meyer und Wurster gezeigt haben, condensiren sich primäre aromatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Schwefelsäure unter Austritt von Wasser zu Derivaten des Diphenylmethans. Auch Nitroderivate der Alkohole reagiren in analoger Weise unter Bildung von Nitroderivaten des Diphenylmethans. Wie nun der Eine von uns bei Gelegenheit der Constitutionsaufklärung des bei der elektrolytischen Reduction des *p*-Nitrotoluols erhaltenen Körpers gefunden hat, lassen sich aromatische Nitroalkohole auch mit Nitrokohlenwasserstoffen in der gleichen Weise condensiren, wobei Nitroderivate des Diphenylmethans erhalten werden, welche nicht nur wie vorher in einem der beiden Benzolkerne, sondern in beiden eine Nitrogruppe enthalten. Im Nachfolgenden sollen eine Anzahl derartiger Condensationen, welche meistens sehr glatt verlaufen, beschrieben werden.

p-Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzol.

(*m-p*-Dinitrodiphenylmethan).

8 g *p*-Nitrobenzylalkohol oder zweckmässiger die gleiche Gewichtsmenge des leichter zugänglichen *p*-Nitrobenzylacetates, sowie 24 g Nitrobenzol wurden in 160 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und darauf 1½ Stunden im Oelbade auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in das 3—4 fache Volumen Wasser gegossen, wobei sich ein Niederschlag abscheidet, welcher abfiltrirt, auf Thon abgepresst, mit wenig kaltem Alkohol verrieben, nochmals abfiltrirt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es wurden so lange seidenglänzende, farblose Nadeln erhalten, welche bei 103—104° schmelzen und sich bei der Analyse als Dinitrodiphenylmethan erwiesen und nach folgender Gleichung entstanden waren:



Analyse: Ber. Procente: C 60.46, H 3.87, N 10.85.

Gef. » » 60.16, » 3.58, » 11.76.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, welche in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab als Mittel von 3 Versuchen den Werth 268 anstatt des theoretischen 258.

Was die Constitution des Körpers anbetrifft, so wird im Nachfolgenden noch gezeigt werden, dass bei der Reaction das zu der

Nitrogruppe des Nitrobenzols in der *Meta*-Stellung befindliche Wasserstoffatom mit dem Essigsäurerest ausgetreten ist, sodass die Substanz als *m-p*-Dinitrodiphenylmethan anzusprechen ist.

m-p-Diamidodiphenylmethan.

Reducirt man den Nitrokörper mit der theoretischen Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, so erhält man nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Soda das freie Diamidodiphenylmethan, welches aus verdünntem Alkohol in Form glänzender Blättchen, die sich jedoch an der Luft leicht etwas braun färben und bei 89—90° schmelzen, krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.

Procente: N 14.14.

Gef. » » 14.09.

m-p-Dinitrobenzophenon.

Eine Lösung von 4 g Dinitrodiphenylmethan in Eisessig wurde mit 8 g Chromsäureanhydrid, welches ebenfalls in Eisessig gelöst war, versetzt und die Mischung 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Giesst man die Flüssigkeit nach dieser Zeit in ihr mehrfaches Volumen Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus Eisessig in Form derber, schwach gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 175° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$.

Procente: C 57.35, H 2.94, N 10.43.

Gef. » » 57.53, » 3.01, » 10.48.

m-p-Diamidobenzophenon.

Dasselbe wurde in bekannter Weise durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten, wobei längeres Erwärmen erforderlich ist.

Das freie Diamidobenzophenon ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt erst beim theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels in Form derber gelber Prismen aus. Dieselben scheinen Krystallwasser oder Krystallalkohol zu enthalten, indem sie ohne vorherige Trocknung bei 104°, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade jedoch bei 121—122° schmelzen. Die Analyse einer zuvor zum Schmelzen erhitzten Substanzmenge ergab:

Analyse: Ber. für $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.

Procente: C 73.58, H 5.66.

Gef. » » 73.58, » 6.07.

Das Diacetylderivat krystallisirt aus Alkohol in Form weisser Nadelchen vom Schmp. 218°.

Analyse: Ber. für $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3)_2$.

Procente: N 9.45.

Gef. » » 9.56.

m-p-Dioxybenzophenon.

Lässt man zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung des Diamidobenzophenons bei Siedehitze eine wässrige Lösung der theoretisch berechneten Menge Natriumnitrit tropfenweise hinzufliessen, so findet Diazotirung und unter Abspaltung von Stickstoff Ersatz des Diazorestes durch Hydroxyl statt. Das beim Abkühlen sich krystallinisch abscheidende Dioxybenzophenon krystallisirt aus Wasser in Form farbloser Nadeln, welche bei 200° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

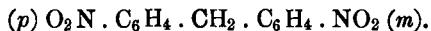
Procente: C 72.89, H 4.67.

Gef. » » 72.64, » 5.09.

Constitution der beschriebenen Körper.

Bezüglich der Constitution der beschriebenen Körper liegen drei Möglichkeiten vor, indem entweder Körper der *p-o*- oder der *p-m*- oder der *p-p*-Reihe vorliegen könnten. Nun sind aber bereits die der *p-o*- und *p-p*-Reihe zugehörigen Dinitrobenzophenone, Diamidobenzophenone, Diacetyldiamidobenzophenone, sowie Dioxybenzophenone bekannt.

Da die von uns beschriebenen Körper mit keiner der beiden Reihen übereinstimmen, so folgt, dass dieselben der *p-m*-Reihe angehören, dass demnach dem Ausgangskörper die folgende Constitution zukommt:



Dieses Resultat ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass bei der Einführung negativer Gruppen in das Nitrobenzol z. B. bei der Nitrirung, Sulfurirung, Bromirung u. s. w. stets Derivate der Meta-reihe erhalten werden. Da auch die Nitrobenzylgruppe negativen Charakter besitzt, so ordnet sich unsere Condensation ebenfalls dieser Gesetzmässigkeit unter.

m-Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzol.

(*m-m* - Dinitrodiphenylmethan).

Die Condensation wurde in diesem Falle genau wie oben beim *p*-Nitrobenzylalkohol beschrieben ausgeführt und wir erhielten hierbei ein isomeres Dinitrodiphenylmethan, welches nicht das grosse Krystallisationsvermögen wie die zuerst beschriebene Verbindung besitzt und aus schwach verdünntem Alkohol in Form kleiner unansehnlicher Blättchen vom Schmp. 172° krystallisirt.

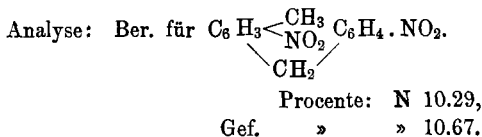
Analyse: Ber. Procente: N 10.85.

Gef. » » 10.88.

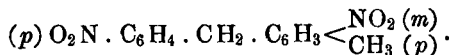
Unterwirft man dasselbe in Eisessiglösung einer Oxydation mit Chromsäureanhydrid, so erhält man ein in dicken Tafeln krystallisirendes Dinitrobenzophenon vom Schmp. 151°. Bei der Reduction mit Zinnchlorür entsteht daraus ein Diamidobenzophenon, welches goldglänzende Nadeln vom Schmp. 173—174° bildet. Durch Diazotiren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoverbindung bildet sich ein Dioxybenzophenon, welches bei 163—164° schmilzt. Sowohl die äusseren Eigenschaften wie die Schmelzpunkte dieser 3 Benzophenonderivate stimmen genau überein mit den entsprechenden Städel'schen Körpern, welche in letzter Linie aus dem durch Nitriren von Benzophenon erhaltenen sogen. β -Dinitrobenzophenon erhalten sind, sodass beide Körperreihen unzweifelhaft als identisch anzusehen sind. Unter der jedenfalls sehr berechtigten Annahme, dass die Condensation des *m*-Nitrobenzylalkohols mit Nitrobenzol analog wie in der *p*-Reihe zu einem *m*-Derivat des letzteren führt, müssen wir die beschriebenen Körper als symmetrische *m-m*-Derivate des Diphenylmethans resp. Benzophenons auffassen.

p-Nitrobenzylacetat und *o*-Nitrotoluol.

Die bei dieser Condensation angewandten Mengenverhältnisse der Reactive waren die gleichen wie oben; die Dauer der Erhitzung betrug jedoch nur $\frac{3}{4}$ Stunden. Das hierbei erhaltene Dinitrophenyltolylmethan krystallisirt aus Alkohol in Form langer, silberweisser Nadeln, welche bei 143° schmelzen.



Die Constitution dieses Körpers dürfte nach dem oben Ausgeführten die folgende sein:



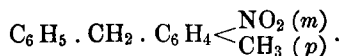
m-Nitrobenzylalkohol und *o*-Nitrotoluol.

In diesem Falle wurde das Reactionsgemisch wie bei der zuerst beschriebenen Condensation 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 140° erhitzt. Der hierbei erhaltene Körper krystallisirt aus Alkohol in Form perlmutterglänzender Blättchen vom Schmp. 139—140°. Die mit der Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung misslang die ersten Male, da beim Erhitzen des mit Kupferoxyd gemischten Körpers eine explosionsartige Verpuffung eintrat, wobei die Kalilauge aus dem Absorptionsapparat herausgeschleudert wurde. Erst bei Anwendung eines Verbrennungs-

rohres von 110 cm Länge, in welchem die Substanz mit sehr viel feinem Kupferoxyd vermischt wurde, gelang es, eine normale Analyse auszuführen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.29,
Gef. » » 10.67.

Die Constitution des Körpers dürfte die folgende sein:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.

432. Julius Tafel: Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

In einer Mittheilung über das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren¹⁾ habe ich die Beobachtung erwähnt, dass das Superoxyd durch Alkohol eine Veränderung erleidet. Die nähere Untersuchung zeigt, dass beim Uebergiessen mit Alkohol etwa die Hälfte der Substanz in Lösung geht. Diese Lösung reagirt stark alkalisch, reducirt aber nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure nur ganz geringe Mengen Permanganatlösung²⁾, enthält also nur Spuren »wirksamen« Sauerstoffs. An dem in Alkohol unlöslichen Theil der Substanz fällt zunächst eine allerdings geringfügige Farbenänderung auf, indem die schwach gelbliche Färbung des technischen Superoxyds durch den Alkohol in reines Weiss verwandelt wird. Die Masse bildet dann ein sandiges, leicht filtrirbares Pulver, welches sich in seinen Eigenschaften vom ursprünglichen Körper aufs Prägnanteste unterscheidet. Es löst sich zwar wie dieser in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, aber die damit verbundene Wärmeentwicklung ist unverkennbar geringer, als beim Natriumsuperoxyd selbst. Viel frappanter noch ist der Unterschied beider Substanzen in ihrem Verhalten beim Erwärmen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 820.

²⁾ Bei einigem Stehen wirkt selbstverständlich auch der Alkohol reducirend, da aber das Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich wirkt, so lässt es sich trotzdem in verdünnt alkoholischer Lösung völlig genau mit Permanganat titriren.