

beute 8.6 g Chlorhydrat. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei etwa 277° gefunden.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Chlorhydrate von 3 g Dimethylamidobenzaldehyd und 2.7 g *p*-Amidodimethylanilin färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv orange-gelb. Nach einigem Stehen wurde alkalisch gemacht und die abgeschiedene Condensationsbase aus Dimethylanilin umkrystallisirt. Ausbeute 4.7 g, Schmelzpunkt 229—230°.

Die von Möhlau erhaltenen Analysenzahlen stimmen befriedigend zu den hiernach neu aufzustellenden Formeln.

Auffallend ist bei den hier geschilderten Reactionen einmal die Bildung von Dimethylamidobenzaldehyd durch Oxydation von Formaldehyd (oder Methyl) mit Dimethylanilin, und zweitens die Thatsache, dass Condensationsproducte aus Dimethylamidobenzaldehyd und aromatischen Aminen (auch mit Anilin selbst) Farbstoffcharakter besitzen¹⁾.

29. W. Staedel: Ueber Oxydiphenylenketone und Oxydiphenylcarbonsäuren.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Darmstadt.

(Eingeg. am 26. Januar.)

o-Amidobenzophenon wird, wie ich kürzlich bereits mitgetheilt habe²⁾, beim Diazotiren und Zersetzung des Diazosalzes durch kochendes Wasser zum grössten Theil in Diphenylenketon (Fluorenon) verwandelt. Die hierbei stattfindende unmittelbare Verkettung zweier Benzolkerne scheint mit orthoamidirten Benzophenonen (und voraussichtlich auch mit deren Homologen) ganz allgemein leicht zu erreichen zu sein. Die von R. Möhlau und Berger³⁾ eingehender studirte Reaction des Ersatzes der Amidgruppe durch Reste cyclischer Verbindungen gestaltet sich bei den genannten Benzophenonderivaten zu einer intramolecularen Condensation.

Wie bereits in meiner oben citirten Mittheilung und ausführlicher in einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung in Liebig's Annalen (283, 149) beschrieben wurde, erhält man aus den symmetrischen Diamidobenzophenonen, welche eine NH₂-Gruppe in Orthostellung zum Carbonyl enthalten beim Diazotiren und Zersetzung des Diazosalzes durch heisses Wasser, neben Dioxybenzophenonen, in nicht unerheblicher Menge phenolartige Körper. Ich habe die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Körper Oxydiphenylenketone seien.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 3317.

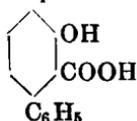
²⁾ Diese Berichte 27, 3362.

³⁾ *ibid.* 26, 1994.

Neuere Untersuchungen haben diese Vermuthung, wenigstens für einen der genannten Körper, vollkommen bestätigt, für einen zweiten zum Mindesten sehr bestärkt.

Das bei 115° schmelzende Oxydiphenylenketon aus *s*-Di-*o*-diamidobenzophenon, ein intensiv gelb gefärbter Körper, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit weinrother Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Von schmelzendem Kali wird es in sehr charakteristischer Weise verändert und zeigt dabei seine nahe Verwandtschaft mit dem Diphenylenketon, denn es treten dabei alle die eigenthümlichen Erscheinungen ein, welche von Fittig und Ostermayer¹⁾ beim entsprechenden Versuche mit Diphenylenketon beobachtet worden sind. Bei der Ausführung des Versuches ist es zu empfehlen, nicht das Oxydiphenylenketon selbst, von welchem sich beim Eintragen in das geschmolzene Aetzkali nicht unerhebliche Mengen verflüchtigen, sondern sein Kaliumsalz anzuwenden. Trägt man dieses in geschmolzenes Aetzkali ein, so entsteht zunächst eine tief carminroth gefärbte, feste Masse²⁾, welche nach kurzer Zeit farblos wird. Sobald dies eingetreten, ist die Reaction beendet. Wenig kaltes Wasser löst die Schmelze nicht auf, sondern bewirkt die Bildung weisser Flocken, während beim Erwärmen eine klare, fast farblose Lösung entsteht, die beim Erkalten zu einem Brei glänzender, nadelförmiger Krystalle erstarrt. Mehr Wasser löst Alles klar auf. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure eine sofort krystallisirende Säure aus.

Die neue Säure krystallisirt aus Wasser, in dem sie nicht sehr schwer löslich ist, sehr leicht in schönen Nadeln oder Säulchen. Sie schmilzt bei 159°. Sie ist in ihrem Aeusseren der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich und löst sich wie diese leicht in Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Die Analyse weist auf die Formel $C_{13}H_{10}O_3$ hin. Man darf sie hiernach wohl als die Salicylsäure des Diphenyls ansprechen und ihr die Structurformel:



geben. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zu einer

¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 374.

²⁾ Diese Färbung beruht wohl darauf, dass eine Verbindung von Oxydiphenylenketonkalium mit K_2O entsteht, möglicher Weise

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{OK} \\ \text{OK} \end{array}$$

welche analog der tief violetten Verbindung wäre, welche Anthrachinon beim Eintragen in schmelzendes Kali giebt.

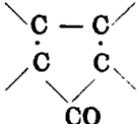
tief weinrothen Flüssigkeit auf, aus welcher nach kurzer Zeit das reine Oxydiphenylenketon durch Wasser ausgefällt werden kann. Die Säure erleidet also ausserordentlich leicht innere Condensation.

An dieser Stelle mag erwähnt werden, dass sich die Phenylbenzoëssäure¹⁾ durch kalte concentrirte Schwefelsäure, in welcher sie sich mit weinrother Farbe löst, leicht und rasch in Diphenylenketon überführen lässt²⁾.

Für die neue Säure möchte ich den Namen *o*-Phenylsalicylsäure vorschlagen, während die seither Phenylsalicylsäure genannte Säure wohl passender als Phenyläthersalicylsäure zu bezeichnen wäre.

Auch das neben *s-o-m*-Dioxybenzophenon aus *s-o-m*-Diamidobenzophenon entstehende Product löst sich mit weinrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt. Schmelzendes Kali verwandelt diesen Körper in das Kaliumsalz einer schön krystallisirenden farblosen Säure, voraussichtlich isomer der ersten Säure und als *o*-Phenyl-*m*-oxybenzoëssäure zu bezeichnen. Wir haben es ohne Zweifel auch bei diesem Körper mit einem Oxydiphenylenketon zu thun.

Die beiden Oxydiphenylenketone sind gefärbt und geben stark gelbe bis gelbrothe oder dunkelrothe Alkalisalze. Sie zeigen einen, wenn auch schwachen Farbstoffcharakter. Das Diphenylenketon selbst ist, wie seine Lösung in Alkohol, gelb gefärbt, ist aber kein Farbstoff. Dagegen enthält es die mit deutlichem Charakter als

Chromophor ausgestattete Gruppe . Voraussichtlich wer-

den zahlreiche Abkömmlinge des Diphenylenketons sich als Farbstoffe zu erkennen geben.

Mit der Untersuchung der Oxydiphenylenketone und anderer Diphenylenketonderivate, für deren ausgiebigere Gewinnung verschiedene Arbeiten in Angriff genommen sind, sind die HHrn. Otto Buisson und Rudolf Stamm im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

¹⁾ Fittig und A. Schmits, Ann. d. Chem. 193, 115.

²⁾ S. a. C. Graeb's und Ch. Aubin, diese Berichte 20, 847.