

### 380. A. Kliegl und Karl Haas: Aromatische Homologe des *s*-Dichlor-dimethyläthers.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 22. Juni 1909.)

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetaldehyd hat Lieben<sup>1)</sup> den *s*-Dichlordiäthyläther erhalten; in analoger Weise wurde später aus Chlorwasserstoff und Trioxymethylen<sup>2)</sup> oder *p*-Formaldehyd<sup>3)</sup> der *s*-Dichlordimethyläther dargestellt. Frühzeitig ist auch der Versuch gemacht worden, diese Reaktion auf aromatische Aldehyde zu übertragen<sup>4)</sup>, indes ohne Erfolg: Chlorwasserstoff ergab gar kein Reaktionsprodukt, während Jodwasserstoff statt des erwarteten  $\alpha, \alpha'$ -Dijoddibenzyläthers »Benzaldehydoxyjodid« ( $C_{13}H_{13}OJ_2$ ) lieferte.

Das erste aromatische Homologe des *s*-Dichlordimethyläthers ist dem einen von uns begegnet, als er aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentachlorid *o*-Nitrobenzalchlorid darstellte<sup>5)</sup>. Es waren auch Versuchsbedingungen ermittelt worden, bei denen der Äther in verhältnismäßig reichlicher Menge entsteht. Doch gelang es ursprünglich nicht in gleicher Weise, die entsprechenden Äther aus *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd zu gewinnen<sup>6)</sup>. Die von Ehrlich<sup>7)</sup> bestätigte Angabe Widmanns<sup>8)</sup>, bei der Darstellung von *m*-Nitrobenzalchlorid aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentachlorid bilde sich zuweilen in geringer Menge ein in Alkohol und Äther sehr schwer löslicher Körper, in dem wir  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-3.3'-dinitro-dibenzyläther vermuteten, hat uns veranlaßt, diese Versuche noch einmal zu wiederholen. Und wirklich erhielten wir neben den Benzalchloriden die gesuchten Äther in Ausbeuten von über 20% der Theorie, als wir, den Angaben Widmanns möglichst folgend, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd ohne Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur mit Phosphorpentachlorid reagieren ließen. Daß sie auch bei längerem Erhitzen der Aldehyde mit Phosphoroxychlorid und Chloroform unter Druck auf 100° entstehen, wurde bereits früher flüchtig erwähnt<sup>9)</sup>.

1) Ann. d. Chem. **106**, 336 [1858]; **178**, 43 [1875].

2) Tischtschenko, **Ж** **19**, 473 [1887].

3) Grassi und Maselli, Gazz. chim. Ital. **28**, II, 485 [1898].

4) Geuther und Cartmell, Ann. d. Chem. **112**, 20–23 [1859].

5) Kliegl, diese Berichte **40**, 4939 [1907].

6) Kliegl, diese Berichte **40**, 4938 [1907].

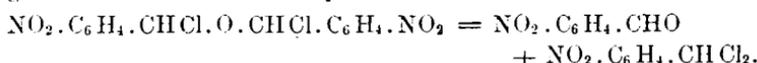
7) Diese Berichte **15**, 2010 [1882]. \*) Diese Berichte **13**, 676 [1880].

8) Kliegl, diese Berichte **40**, 4938 [1907]. Aus *o*-Nitrobenzaldehyd entstehen dabei neben dem Äther noch zwei isomere Säuren  $C_{14}H_9O_5N_2Cl$  (Schmp. 230° und 245°) und eine in Alkalien und Säuren unlösliche Substanz  $C_{14}H_8O_5N_2Cl_2$  (Schmp. 182–183°). Darüber werden wir später gesondert berichten.

In noch reichlicherem Maße bilden sich aus *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentabromid die entsprechenden Bromverbindungen.

Die Konstitution dieser Äther ist sichergestellt durch ihr Verhalten. Der Zerfall in Aldehyd und Halogenwasserstoffsäure, der bei den aliphatischen Homologen schon bei Berührung mit warmem Wasser erfolgt<sup>1)</sup>, wird hier leicht erreicht durch Kochen mit käuflichem Eisessig<sup>2)</sup> oder gelindes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Einwirkung von Alkoholen ergibt hier wie dort die Acetale<sup>3)</sup>. Erhitzen mit Natriumacetat in Essigsäureanhydridlösung liefert Verbindungen, die dem von Geuther<sup>4)</sup> aus *s*-Dichlordiäthyläther und Natriumacetat erhaltenem »Äthylidenoxyacetat« analog sind<sup>5)</sup>.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen die Äther im allgemeinen in Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzalchlorid:



Besonders glatt verläuft dies bei dem Äther aus *m*-Nitrobenzaldehyd<sup>6)</sup>. Bei den homologen Äthern der Fettreihe ist ein solcher Zerfall noch nicht direkt beobachtet worden, doch haben Geuther und Laatsch<sup>7)</sup> festgestellt, daß sich *s*-Dichlordiäthyläther gegen trocknes Natriumalkoholat wie ein Gemisch von Aldehyd und Aldehydchlorid verhält.

Die vorstehend beschriebene Bildungsweise unserer Äther hat uns auf die Vermutung gebracht, homologe Verbindungen entstünden in allen Fällen primär bei der Reaktion zwischen Aldehyden und Phosphorpentachlorid (-bromid). Eine solche Annahme wäre indes nur dann haltbar, wenn sich nachweisen ließe, daß  $\alpha, \alpha'$ -dichlorsubstituierte Äther äußerst leicht durch Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid irgendwie in die Aldehydchloride übergeführt würden, eine

<sup>1)</sup> Lieben, Ann. d. Chem. **106**, 337 [1858]. Geuther und Cartmell, Ann. d. Chem. **112**, 16 [1859]. Kessel, Ann. d. Chem. **175**, 44 [1875]. Geuther und Laatsch, Ann. d. Chem. **218**, 18 [1883]. de Sonay, diese Berichte **27**, Ref. 337 [1894].

<sup>2)</sup> Kliegl, diese Berichte **40**, 4940 [1907].

<sup>3)</sup> de Sonay, diese Berichte **27**, Ref. 337 [1894]. Kliegl, diese Berichte **40**, 4940 [1907].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **226**, 223 [1884].

<sup>5)</sup> Mit dem Studium der Einwirkungsprodukte von Basen ist der eine von uns noch beschäftigt.

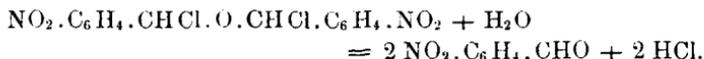
<sup>6)</sup> Über das Verhalten von  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-2,2'-dinitro-dibenzyläther s. Kliegl, diese Berichte **40**, 4940 [1907].

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. **218**, 24 [1883].

Eigenschaft, die auch die von uns beschriebenen Verbindungen in abgeschwächerter, aber doch noch recht deutlicher Weise zeigen müßten. Indes ist das nicht der Fall. Schon Lieben<sup>1)</sup> hat vergeblich versucht, *s*-Dichlordiäthyläther mit Phosphorpentachlorid in Reaktion zu bringen. Und ebenso wie gegen dieses haben sich unsere Äther auch absolut widerstandsfähig gegen Phosphoroxychlorid erwiesen.

Letzteres erscheint selbstverständlich, da ja die Äther durch längeres Erhitzen der Aldehyde mit überschüssigem Phosphoroxychlorid unter Druck (vergl. oben) dargestellt werden können. Wir waren deshalb sehr erstaunt darüber, daß sich  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-3,3'-dinitro-dibenzyläther durch Erwärmen mit käuflichem, nicht frisch destilliertem Phosphoroxychlorid in ein Gemenge von *m*-Nitrobenzaldehyd und *m*-Nitrobenzalchlorid verwandelt ließ. Die nähere Untersuchung zeigte, daß diese Reaktion nur eintritt, wenn das Phosphoroxychlorid durch Phosphorsäure verunreinigt ist. Unserer Ansicht nach handelt es sich hierbei aber nicht um einen direkten Zerfall des Äthers in Aldehyd und Benzalchlorid, wie er beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eintritt; denn  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-4,4'-dinitro-dibenzyläther ergibt, in gleicher Weise mit phosphorsäurehaltigem Phosphoroxychlorid erwärmt, im wesentlichen nur *p*-Nitrobenzaldehyd.

Wir glauben vielmehr die Reaktion in folgender Weise deuten zu müssen: Die im Phosphoroxychlorid gelöste Phosphorsäure kann an die Äther Wasser abgeben und spaltet sie ebenso wie konzentrierte Schwefelsäure oder wasserhaltiger Eisessig in Nitrobenzaldehyd und Chlorwasserstoff:



Nitrobenzalchlorid bildet sich sekundär durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Aldehyd. Die Versuche, welche der eine von uns hierüber angestellt hat, sprechen entschieden zugunsten dieser Erklärung: *m*-Nitrobenzaldehyd, der in phosphorsäurehaltigem Phosphoroxychlorid gelöst war, konnte tatsächlich durch Chlorwasserstoff in *m*-Nitrobenzalchlorid verwandelt werden:

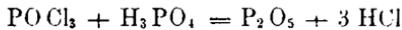
a) Durch eine zum Sieden erhitzte Lösung von 10 g trockenem *m*-Nitrobenzaldehyd in 30 cem frisch destilliertem Phosphoroxychlorid, die sich in einem Kolben mit angeschliffenem Steigrohr befand, wurde durch ein eingeschmolzenes Rohr drei Stunden lang in mäßigem Tempo trockner Chlorwasserstoff geleitet. Beim Eingießen der Lösung in Eiswasser schied sich aller Aldehyd unverändert ab.

b) Der Versuch wurde wiederholt mit der Abänderung, daß dem Phosphoroxychlorid 3 g krystallisierte Phosphorsäure zugesetzt wurden. Die äthe-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **106**, 338 [1858].

rische Lösung des Reaktionsproduktes gab beim Schütteln mit Natriumbisulfidlösung an diese noch unverändert vorhandenen Aldehyd ab und hinterließ beim Abdestillieren des Äthers 8.1 g *m*-Nitrobenzalchlorid (= 59 % der Theorie), das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 66.5° (Widmann 65°) schmolz.

Über die allgemeine Anwendbarkeit dieses Chlorierungsverfahrens und seine zweckmäßigste Ausführung, sowie über den Reaktionsmechanismus sind Versuche im Gang. Sie scheinen darauf hinzuweisen, daß sich zunächst aus Phosphoroxychlorid und Phosphorsäure beim Erwärmen nach der Gleichung:



Phosphorpentoxyd bildet, welches die Reaktion zwischen Aldehyd und Chlorwasserstoff:



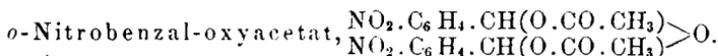
ermöglicht. Wenigstens konnte nachgewiesen werden, daß sich *m*-Nitrobenzalchlorid aus *m*-Nitrobenzaldehyd, Chlorwasserstoff und Phosphorpentoxyd bildet.

Diese Annahme würde auch ungezwungen die weiterhin festgestellte Tatsache erklären, daß aus *m*-Nitrobenzaldehyd schon beim Erwärmen mit phosphorsäurehaltigem Phosphoroxychlorid, ohne Zuführung von Chlorwasserstoff etwas *m*-Nitrobenzalchlorid entsteht<sup>1)</sup>.

#### $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-2.2'-dinitro-dibenzyläther.

Den früheren Angaben<sup>2)</sup> möchten wir noch nachtragen, daß sich der Äther gut aus Xylol umkrystallisieren läßt und daraus in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten wird. Die Substanz zeigt auch in unreinem Zustand gegen die Feuchtigkeit der Luft eine verhältnismäßig sehr große Beständigkeit. Frisch destilliertes Phosphoroxychlorid wirkt auch bei längerem Kochen nicht auf sie ein.

Erwärmt man den Äther mit ca. 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure im Laufe einer Stunde auf 60—70°, so geht er unter Chlorwasserstoffentwicklung, die übrigens nach einigem Stehen auch schon bei Zimmertemperatur einsetzt, in Lösung; aus dieser wird durch Eiswasser *o*-Nitrobenzaldehyd gefällt.



3.6 g  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-2.2'-dinitro-dibenzyläther werden mit 15 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenem Natriumacetat 10 Minuten

<sup>1)</sup> Auch geringe Mengen  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-3.3'-dinitro-dibenzyläther konnten bei den letzten beiden Versuchen isoliert werden.

<sup>2)</sup> Kliegl, diese Berichte **40**, 4939 [1907].

gekocht: Kochsalzabscheidung. Nach dem Erkalten wird das Essigsäureanhydrid durch Wasser zerstört. Das zurückbleibende Acetat wird beim Waschen mit Alkohol und Äther nahezu farblos. 2.8 g = 70% der Theorie.

Beim Umlösen aus sehr wenig Eisessig erhält man Blättchen, die bei 171° schmelzen. Sie lösen sich in heißem Aceton, Benzol, Chloroform mäßig leicht, weniger in Alkohol, sehr wenig in Äther oder Ligroin. Aus der kalt bereiteten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fällt Eiswasser *o*-Nitrobenzaldehyd.

0.1396 g Sbst.: 0.2733 g CO<sub>2</sub>, 0.0504 g H<sub>2</sub>O. — 0.1329 g Sbst.: 7.8 ccm N (14°, 739 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 53.44, H 3.99, N 6.95.

Gef. » 53.39, » 4.04, » 6.79.

*α, α'*-Dibrom-2.2'-dinitro-dibenzyläther.

9 g (2 Mol.) *o*-Nitrobenzaldehyd in 20 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 13 g (1 Mol.) Phosphorpenäbromid 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dann erwärmen wir kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbad, gaben nach dem Erkalten 40 ccm Äther zu und saugten die ausgeschiedenen, ätherunlöslichen Nadeln (5.1 g = 37% der Theorie) ab. Das Filtrat enthielt neben unverändertem Ausgangsmaterial wenig *o*-Nitrobenzalbromid.

Die Substanz ist mäßig leicht löslich in siedendem Toluol, weniger in heißem Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform, kaum in Äther oder Ligroin. Sie krystallisiert in farblosen, nadeligen Prismen, die sich beim Erhitzen nach längerem Sintern unter Braunfärbung ganz unscharf, je nach dem sie mehr oder weniger fein gepulvert sind, bei ca. 137—147° zersetzen. Gegen Eisessig, konzentrierte Schwefelsäure, Natriumacetat, Alkohol verhalten sie sich analog den übrigen Äthern. An feuchter Luft ziehen sie ganz besonders begierig Wasser an und zerfallen dabei in Bromwasserstoff und *o*-Nitrobenzaldehyd. Bei einem 1 Jahr alten Präparate, das wir in einem durch Kork verschlossenem Glase aufbewahrt hatten, war diese Zersetzung nahezu vollständig geworden.

0.1842 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 744 mm). — 0.1714 g Sbst.: 0.1442 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 6.29, Br 35.85.

Gef. » 6.05, » 35.80.

*α, α'*-Dichlor-3.3'-dinitro-dibenzyläther.

1. Zu 30 g feingepulvertem, trockenem *m*-Nitrobenzaldehyd fügt man unter starkem Umschütteln und guter Kühlung mit einer Kältemischung nach und nach in kleinen Portionen 40 g gepulvertes Phosphorpentachlorid. Das Reaktionsgemenge verflüssigt sich zunächst, erstarrt aber beim Stehen in der Kältemischung in der Regel nach einiger Zeit wieder zu einem Krystallbrei. Auf alle Fälle wird nach Verlauf von ein bis zwei Stunden Phosphor-

oxychlorid und unverbrauchtes Phosphorpentachlorid durch Eiswasser zerstört; das nach einigem Stehen krystallinisch gewordene Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit Äther behandelt, wobei *m*-Nitrobenzalchlorid leicht in Lösung geht, während  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-3.3'-dinitro-dibenzyläther ungelöst zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt im Mittel 7.4 g = 21% der Theorie.

2. 2 Teile *m*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 3 Teilen trockenem Chloroform und 2 Teilen frisch destilliertem Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr ca. 30 Stunden lang mittels eines siedenden Wasserbades erhitzt. Beim Öffnen des Rohres, das keinen Druck enthielt, fand sich  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-3.3'-dinitro-dibenzyläther nicht oder nur in unwesentlicher Menge ausgeschieden vor, er krystallisierte vielmehr erst auf Zusatz von Äther im Laufe einiger Stunden aus. Eine weitere kleine Menge ließ sich beim Abdampfen der Chloroform-Ätherlösung nach Entfernung des Phosphoroxychlorids und des unveränderten Aldehyds gewinnen. Das Verfahren, das auch etwa 20% der Theorie an Rohausbeute liefert, kann vielleicht noch verbessert werden, besonders wenn erst der Reaktionsmechanismus aufgeklärt sein wird; vorläufig ziehen wir die unter 1. angegebene Methode, die rascher und bequemer zum Ziele führt, entschieden vor, zumal das dabei nebenher entstehende *m*-Nitrobenzalchlorid sich durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht in *m*-Nitrobenzaldehyd zurückverwandeln läßt<sup>1)</sup>.

$\alpha, \alpha'$ -Dichlor-3.3'-dinitro-dibenzyläther ist in siedendem Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich, etwas weniger in Essigester, wird dagegen von Äther oder Ligroin nur spärlich aufgenommen. Er krystallisiert aus Benzol in dichten, radial angeordneten Büscheln feiner Prismen und schmilzt bei 144°. Längere Zeit aufbewahrte Präparate zeigen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt und riechen stark nach Chlorwasserstoff. Durch Kochen mit käuflichem Eisessig oder gelindes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Äther glatt in *m*-Nitrobenzaldehyd übergeführt, durch Erhitzen mit Alkohol in dessen Acetal verwandelt.

0.1513 g Sbst.: 0.2625 g CO<sub>2</sub>, 0.0380 g H<sub>2</sub>O. — 0.1325 g Sbst.: 9.25 ccm N (17°, 733 mm). — 0.1834 g Sbst.: 0.1476 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 47.05, H 2.82, N 7.86, Cl 19.86.

Gef. » 47.32, » 2.81, » 7.93, » 19.90.

Zerfall beim Erhitzen: 8 g Äther wurden im Vakuum 20 Minuten lang mittels eines Metallbades erhitzt, dessen Temperatur auf 180–190° gehalten wurde; sodann wurde überdestilliert. Vom Destillat (7.75 g) erwiesen sich 3.35 g (41.9% der angewandten Substanz, ber. 42.3%) als *m*-Nitrobenzaldehyd. Das in Natriumbisulfit Unlösliche (4.4 g = 55%, ber. 57.7%) wurde in einem Gemenge von Methylalkohol und Ligroin aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure und Paraffin schieden sich zentimeterlange, dicke Prismen von *m*-Nitrobenzalchlorid (3.2 g) ab, die bei 66.5° schmolzen. Aus der Mutterlauge konnte nochmals eine geringe Menge desselben Körpers gewonnen werden.

<sup>1)</sup> Widmann, diese Berichte 13, 676 [1880].

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid: 1.75 g Äther wurden mit 9 cem trockenem Benzol und 1.2 g Phosphorpentachlorid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte der Äther (1.4 g) unverändert wieder aus. Auch beim Abdunsten des Benzols konnte nur Ausgangsmaterial gefunden werden.

Verhalten gegen Phosphoroxychlorid und Phosphorsäure.

a) In einem Kölbchen mit angeschliffenem Steigrohr wurden 3 g Äther mit 9 cem frisch im Vakuum destilliertem Phosphoroxychlorid 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit etwas Äthyläther verdünnt: die erhaltene Krystallisation (2.9 g) erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

b) Der Versuch wurde unter Zusatz von 2 g krystallisierter Phosphorsäure wiederholt. Beim Erkalten trat jetzt keine Krystallisation mehr ein. Es wurden isoliert 1.1 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 1.55 g Bisulfit-Unlösliches, das als *m*-Nitrobenzalchlorid identifiziert wurde. Über den mutmaßlichen Reaktionsverlauf siehe oben.

#### *α, α'*-Dichlor-4,4'-dinitro-dibenzyläther.

Diese Substanz läßt sich nach beiden für die Darstellung der *m*-Verbindung gegebenen Vorschriften gewinnen. Die Ausbeuten betragen im Mittel nach 1) 24 %, nach 2) 26 % der Theorie. Auch hier ist das Verfahren mit Phosphorpentachlorid entschieden vorzuziehen.

*α, α'*-Dichlor-4,4'-dinitro-dibenzyläther ist in heißem Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol nur mäßig löslich, reichlich dagegen in Toluol, dessen wir uns beim Umkrystallisieren bedienen, sehr wenig in Ligroin und Äther. Farblose Krystalle von rhomboedrischem Habitus aus Aceton, derbere Krystallaggregate aus Toluol. Sie schmelzen ganz unscharf nach längerem Sintern in der Nähe von 170°. Der Schmelzpunkt variiert sehr mit der Art des Erhitzens.

0.1414 g Sbst.: 0.2432 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O. — 0.1285 g Sbst.: 9.0 cem N (23°, 733 mm). — 0.1536 g Sbst.: 0.1230 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 47.05, H 2.82, N 7.86, Cl 19.86.

Gef. » 46.91, » 2.93, » 7.79, » 19.80.

Das Verhalten der Substanz ist dem der übrigen Äther analog. Besonders verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, daß auch sie durch Erhitzen in Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzalchlorid zerlegt werden konnte:

Diese Zerlegung läßt sich im Vakuum nicht durchführen, da der Äther hier unzersetzt destilliert. Wir erhitzen deshalb 2 g Substanz unter gewöhnlichem Druck in einem Paraffinbad eine Stunde lang auf 200°. Dabei machte sich eine geringe Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar, die offenbar sekundärer Natur ist. Bei der Aufarbeitung des Versuchs erhielten wir neben 0.8 g *p*-Nitrobenzaldehyd ca. 1 g eines rotbraunen, in Bisulfit und Alkali unlöslichen Öls, das bei längerem starkem Abkühlen teilweise zu Krystallen er-

startete. Diese wurden nach dem Abpressen auf Ton aus ein paar Tropfen Alkohol umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe als *p*-Nitrobenzalchlorid identifiziert. Die Ausbeute blieb begreiflicherweise bedeutend hinter der Theorie zurück; doch haben wir den Eindruck gewonnen, daß der Versuch, mit größeren Mengen angestellt, die eine Destillation des *p*-Nitrobenzalchlorids gestatteten, auch in quantitativer Beziehung ein befriedigendes Resultat ergeben würde. Leider stand uns die hierzu nötige Quantität Äther nicht mehr zur Verfügung.

*α, α'*-Dibrom-4,4'-dinitro-dibenzyläther.

12 g (2 Mol.) *p*-Nitrobenzaldehyd werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 17.2 g (1 Mol.) Phosphorpentabromid  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wird durch Äther *p*-Nitrobenzalbromid und Phosphoroxybromid in Lösung gebracht; den Rückstand erwärmt man zur Entfernung des unveränderten Aldehyds ganz gelinde mit Natriumbisulfidlösung. Man erhält so im Mittel 7.5 g *α, α'*-Dibrom-4,4'-dinitro-dibenzyläther = 42 % der Theorie.

Er löst sich kaum in Ligroin und Äther, mäßig in heißem Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, mehr in Toluol. Beim Umkrystallisieren aus Xylol, das ihn reichlich aufnimmt, machen sich schon Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Die Krystalle haben im Habitus Ähnlichkeit mit *α, α'*-Dichlor-4,4'-dinitro-dibenzyläther und schmelzen ebenfalls ganz unscharf nach längerem Sintern bei mäßig langsamem Erhitzen in der Nähe von 175°. Die Haltbarkeit der Verbindung an feuchter Luft ist wie die des entsprechenden Äthers aus *o*-Nitrobenzaldehyd eine beschränkte.

0.1665 g Sbst.: 0.2297 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O. — 0.1681 g Sbst.: 9.1 ccn N (14°, 745 mm). — 0.1469 g Sbst.: 0.1236 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 37.66, H 2.26, N 6.29, Br 35.85.  
Gef. » 37.63, » 2.36, » 6.31, » 35.81.

**381. Hugo Bauer: *α*-Dinaphthylketon.**

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2388) beschreiben Julius Schmidlin und Paul Massini eine Darstellung von *α*-Dinaphthylketon aus *α*-Naphthylmagnesiumbromid und Naphthoesäurechlorid. Ich versuchte schon vor mehreren Jahren gemeinsam mit Hrn. Dr. Reichert eine Darstellungsmethode dieses Ketons auszuarbeiten, da ich es als Ausgangsmaterial zur Synthese verschiedener *α*-Dinaphthyläthene verwenden wollte. Zu diesem Zwecke schlugen wir seinerzeit den Weg