

Mit Bromwasser gab die wäßrige Lösung einen weißen Niederschlag von Tribrom-phenol. Die Reaktion wurde zum näheren Nachweis des Phenols benutzt.

In der für die quantitative Phenol-Bestimmung üblichen Weise wurde die wäßrige Lösung des öligen Rückstandes mit angesäuertem Bromid-Bromat-Lauge bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurde so 1.2.4.6-Tribrom-phenol in haarfeinen Nadeln erhalten. Schmp. 92°.

0.2311 g Sbst.: 0.3927 g AgBr¹⁾. — 0.2159 g Sbst.: 0.3674 g AgBr.

$C_6H_3OBr_3$. Ber. Br 72.5. Gef. Br 72.3, 72.4.

Die von Phenol befreite, die Alkalisalze der gebildeten Säuren enthaltende Lösung wurde bis zur Krystallisation verdampft, die Krystalle abgesaugt und mit Schwefelsäure destilliert, darauf das Destillat mit Ammoniak neutralisiert und eingeengt. Silbernitrat erzeugte in der Lösung einen weißen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser beträchtliche Mengen metallischen Silbers abschied — Ameisensäure. Die vom Silber heiß abfiltrierte Lösung schied beim Erkalten ein krystallinisches Silbersalz aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblos war und durch die Analyse als essigsäures Silber bestimmt wurde.

0.4216 g Sbst.: 0.2719 g Ag.

$C_7H_3AgO_2$. Ber. Ag 64.5. Gef. Ag 64.6.

400. D. Maron und Charles Fox: Über den Einfluß der CO-Gruppe auf die Beweglichkeit der Chlor-Atome in 4-Chlor 3-nitro-benzophenon bezw. 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon.

(Eingegangen am 22. Juli 1914.)

Wegen des häufigen Auftretens der Gruppe $C_6H_5.CO$. in wichtigen Farbstoffgruppen schien es uns wünschenswert, eine weitere ausgiebige Methode ausfindig zu machen, welche gestattete, die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen Benzophenonderivate noch nach Belieben zu vermehren, um eventuell einen weiteren Ausbau der Farbstoffe zu ermöglichen.

Den naheliegenden Weg, die bereits vielfach mit großem Erfolg angewendete Friedel-Craftssche Reaktion auf solche Chlor-benzoylchloride zu übertragen, welche schon an und für sich ein stark be-

¹⁾ Nach Baubigny und Chavanne.

wegliches Chloratom wie 3.5-Dinitro-4-chlor-benzoesäure besitzen, hat Ullmann¹⁾ mit Erfolg betreten.

Da uns solche Benzophenonderivate, in welchen die beiden *ortho*-Stellungen zum Chloratom durch NO₂-Gruppen besetzt sind, für gewisse Zwecke nicht geeignet schienen, so hielten wir es der experimentellen Prüfung wert, ob das Chlor im *p*-Chlor-*m*-nitro-benzophenon ähnlich beweglich wie im *o,p*-Dinitro-chlor-benzol ist.

Nun hat Graebe²⁾ gezeigt, daß *o*-Chlor-*p*-nitro-benzoesäure leicht durch Anilin in *p*-Nitrophenyl-anthranilsäure umgewandelt wird; ferner haben Ullmann und Mallet³⁾ *p*-Nitro-*o*-chlor-benzophenon durch NH₃ in *o*-Amino-*p*-nitro-benzophenon übergeführt. Man kann also die *ortho*-stehende Nitrogruppe in *o,p*-Dinitro-chlor-benzol durch den Rest .CO.R (R = Aryl oder OH) ersetzen, ohne die Beweglichkeit des Chlors zu hemmen.

Eine Schlußfolgerung aus den erwähnten Beobachtungen von Graebe, Ullmann und Mallet auf diesen Fall schien uns a priori nicht gerechtfertigt, denn die gerade in *para*-Stellung stehende NO₂-Gruppe übt einen weit größeren Einfluß auf die Beweglichkeit des Chlors aus als diejenige, welche sich in *ortho*-Stellung befindet. Es ist somit möglicherweise die Anwesenheit einer *para*-ständigen NO₂-Gruppe notwendig, um das Chlor beweglich zu machen. Es sei hier auf die Angaben von Engelhardt und Latschmow⁴⁾ verwiesen, wonach *p*-Nitro-chlor-benzol viel leichter sein Chloratom gegen NH₃ austauscht, als *o*-Nitro-chlor-benzol.

Schöpf⁵⁾ hat allerdings bereits 1891 gezeigt, daß im 4-Brom-3-nitro-benzophenon das Bromatom durch andre Radikale ersetzbar ist. Aber auch aus dieser Beobachtung in Rücksicht darauf, daß das Bromatom im allgemeinen leichter beweglich ist als das Chlor, konnte nicht ohne weiteres auf die Beweglichkeit des Chlors in 4-Chlor-3-nitro-benzophenon gefolgert werden.

Wir haben nun infolgedessen durch sukzessives Einwirken von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid nach dem Vorbild von Ullmann und Mallet⁶⁾ auf 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure und Benzol, Chlor-benzol und *m*-Xylol die entsprechenden Chlor-, Dichlor- und Dimethyl-nitro-benzophenone dargestellt und deren Verhalten gegen Amine, wie NH₃, HN(CH₃)₂ und Anilin, geprüft. Es ergab sich, daß das zu NO₂ in *ortho*- und zu CO in *para*-Stellung befind-

¹⁾ A. 366, 79 [1909].

²⁾ A. 276, 40 [1893].

³⁾ B. 31, 1694 [1898].

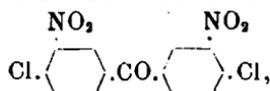
⁴⁾ B. 3, 423 [1870] u. Z. 1870, 232.

⁵⁾ B. 24, 3771 [1891].

⁶⁾ l. c.

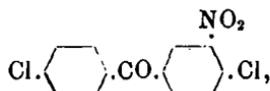
liche Chloratom sehr beweglich ist, einerlei ob die beeinflussende Benzoylgruppe irgendwie substituiert ist oder nicht.

Unser Studium eröffnet nun einen tieferen Einblick in den gekennzeichneten Einfluß der CO-Gruppe, denn es ist hier die Möglichkeit gegeben, durch passende Kombination die CO-Gruppe mit zwei *o*-Nitro-chlor-benzol-Resten zu verbinden, wobei der Einfluß derselben auf beide Phenylgruppen gleichmäßig verteilt ist, und die Frage, ob in einem Körper wie 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon,



die beiden Chloratome durch Amine ersetzbar sind, experimentell zu entscheiden. Durch Nitrieren von 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon erhielten wir den gewünschten Dichlor-dinitro-Körper, welchen wir der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unterwarfen. Der Versuch hat die obige Frage in bejahendem Sinne entschieden. Wir erhielten dabei ohne Schwierigkeiten 4.4'-Diamino-3.3'-dinitro-benzophenon.

Nach diesem Befunde drängte sich nunmehr die weitere Frage auf, wie wird sich das 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon,



gewissen Schwefelverbindungen gegenüber verhalten. Auf Grund der Beobachtungen von Nietzki und Bothof¹⁾, Kehrman und Bauer²⁾, sowie Blankma³⁾, Wohlfahrt⁴⁾ und Möhlau⁵⁾, schien es gerechtfertigt zu erwarten, daß in dem erwähnten Benzophenon auch die beiden Chloratome bei der Behandlung mit Kalium-Xanthogenat durch

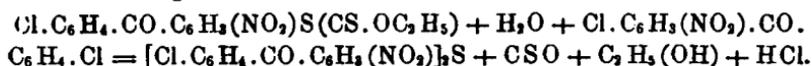
Schwefelbindungen ersetzt werden. Da die $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{Cl}$ -Gruppe in ihrer Beeinflussung möglicherweise derjenigen einer NO_2 -Gruppe gleichkommt. Es ergab sich indessen die unerwartete Tatsache, daß sich ein Dichlorbenzoyl-dinitrodiphenylsulfid von der Formel

$\left(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{S}$ bildete, daß also das am Benzoylrest haftende Chloratom intakt bleibt. Die Entstehung des Sulfates beruht wohl auf der absplattendenden Wirkung auf das gebildete Xanthogenat des

¹⁾ B. 27, 3261 [1894]; 29, 2774 [1896]. ²⁾ B. 29, 2362 [1896].

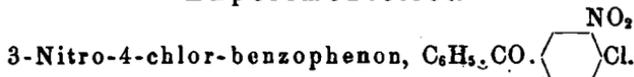
³⁾ R. 20, 127 [1901]. ⁴⁾ J. pr. [2] 66, 551 [1902]. ⁵⁾ B. 45, 133 [1912].

noch im Überschuß vorhandenen Dichlor-nitro-benzophenons, etwa nach Gleichung:



Dieses Ergebnis ließ einen Vergleich der Einwirkung von xanthogensaurem Kalium auf Dinitro-chlor-benzol, *p*-Chlor-*o*-nitro-benzoesäure und 4.3-Chlor-nitro-benzophenon wünschenswert erscheinen. Es hat sich aber ein wesentlicher Unterschied in den Endreaktionen ergeben. Während aus Dinitro-chlor-benzol ein Tetranitro-diphenyl-disulfid resultiert, bleibt die Nitro-chlor-benzoesäure unverändert und das Benzoyl-nitro-chlor-benzol wird in Dibenzoyl-dinitro-diphenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ übergeführt¹⁾.

Experimentelles.



33.5 g 3-Nitro-4-chlor-benzoesäure werden in 265 g thiophenfreies, trocknes Benzol eingetragen, 36 g Phosphorpentachlorid zugefügt und auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erwärmt. Nach dem Erkalten werden 81 g Aluminiumchlorid zugegeben und darauf die Reaktion bei Wasserbadtemperatur zu Ende geführt. Die Reaktionsmasse wird erkalten gelassen und auf Eiswasser gegossen. Nun wird das Benzol durch Wasserdampf verjagt und das nach dem Abkühlen erstarrte Keton abfiltriert. Das Produkt wird nun unter verdünnter Salzsäure fein pulverisiert, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Sodalösung und Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren zuerst aus Benzol und dann aus Alkohol erhält man das Keton in farblosen Nadeln vom Schmp. 105°.

0.1484 g Sbst.: 0.3257 g CO_2 , 0.0417 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$ (261.5). Ber. C 59.66, H 3.06.

Gef. » 59.82, » 3.12.

¹⁾ Das ganze experimentelle Material, wie es hier vorliegt, wurde bereits Ende 1912 abgeschlossen, die gemachten Beobachtungen sollten als Basis für weitere Arbeiten dienen. Da Hr. Dr. Fox an der Fortsetzung dieser Arbeit verhindert ist, und da ich mit andren Versuchen beschäftigt bin und in absehbarer Zeit kaum in der Lage sein werde, die beabsichtigte Arbeit wieder aufzunehmen, so schien es geboten, das Material schon in diesem Zustande der Öffentlichkeit kurz zu übergeben. Über nähere Details verweise ich auf die Dissertation des Hrn. Fox: *Sur la mobilité du Chlore dans certaines Benzophénones Chloro-nitrées*. Genève 1913. D. MARON.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin und noch leichter in Benzol.

3-Amino-4-chlor-benzophenon

wird erhalten durch Reduktion des Nitro chlor-ketons mittels Eisens und Essigsäure. Da das Amin in Wasser unlöslich ist, so wurde es durch Extrahieren im Soxhlet mit Alkohol gewonnen, wobei es in langen farblosen Nadeln erhalten wurde. Das Amin schmilzt bei 94°, ist schwer in Alkohol, leicht in Benzol löslich und unlöslich in Benzol.

0.1583 g Sbst.: 0.3901 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₁₃H₁₀ONCl (231.5). Ber. C 67.39, H 4.32.

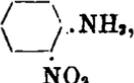
Gef. » 67.01, » 4.44.

Durch Behandeln desamins mit Essigsäureanhydrid in Benzol-Suspension wird das 3-Acetamino-4-chlor-benzophenon erhalten. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und nachher aus Ligroin erhielt man den Acetylkörper in kurzen Nadeln vom Schmp. 79–81°.

0.1588 g Sbst.: 0.3846 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂NCl (273.5). Ber. C 65.81, H 4.39.

Gef. » 66.05, » 4.39.

Das 4-Amino-3-nitro-benzophenon, C₆H₅.CO..NH₂,
NO₂

entsteht bei 7-stündigem Erhitzen des Chlorketons mit etwa der 6-fachen Menge von ca. 7% Ammoniak enthaltendem Alkohol unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat im Rohr bei 124–128°. Dasselbe Produkt erhielt bereits Schöpf¹⁾ durch Behandeln von 4-Brom-3-nitro-benzophenon mit alkoholischem Ammoniak bei 130°, für welches er einen Schmp. von 135° angibt. Wir fanden nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 140.5°. Ausbeute quantitativ.

Der Nitro-amino-Körper stellt kleine gelbe Nadeln dar, ist unlöslich in kochendem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Äther, löslich in Eisessig, Pyridin und Chloroform, schwach löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Er ist in starker Salzsäure löslich, woraus er durch Wasser unverändert ausgeschieden wird.

0.1537 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0576 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₂N₂ (240). Ber. C 64.47, H 4.13.

Gef. » 64.78, » 4.16.

4-Benzoylamino-3-nitro-benzophenon.

2 g der Nitro-aminoverbindung werden mit 10 g Benzoesäure gut durchgemischt und 4 Stunden zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird das

¹⁾ B. 24, 3774 [1891].

Reaktionsgemisch fein pulverisiert, während 30 Minuten mit einer ganz verdünnten Sodalösung erwärmt, filtriert, getrocknet und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Für die Analyse wurde diese Benzoylverbindung nochmals aus Aceton umkrystallisiert, woraus sie sich in farblosen Blättchen vom Schmp. 154—155° ausscheidet. Sie ist sehr wenig in Ligroin und Alkohol, mehr in Aceton, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, unlöslich in Wasser.

0.1478 g Subst.: 0.8774 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄N₂ (346). Ber. C 69.36, H 4.05.

Gef. • 69.64, • 3.94.

4-Acetamino-3-nitro-benzophenon

wird erhalten beim 90 Minuten langen Kochen von 0.4 g Nitroamin, 0.4 g Natriumacetat, 2 g Eisessig und 7 g Essigsäureanhydrid. Das Reaktionsgemisch wird in eine 15 ccm Wasser enthaltende Schale eingetragen, nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man die Verbindung in Form von seidenweichen, schwachgelb gefärbten Nadeln. Sie ist wenig in Alkohol und Äther, leichter in Benzol löslich.

0.1045 g Subst.: 8.6 ccm N (15°, 760 mm).

C₁₅H₁₂O₄N₂ (284). Ber. N 9.86. Gef. N 9.70.

4-Phenylamino-3-nitro-benzophenon

wurde durch Erwärmen von 1.3 g 4-Chlor-3-nitro-benzophenon mit 7 g Anilin auf dem Wasserbad während 10 Stunden erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 157°. Denselben Körper erhielt Schöpff¹⁾ aus Anilin und 4-Brom-3-nitro-benzophenon, er gibt aber die Reaktionstemperatur nicht an.

4-Dimethylamino-3-nitro-benzophenon.

3 g 4-Chlor-3-nitro-benzophenon, 3 g 33-prozentige alkoholische Lösung von Dimethylamin und 0.62 g entwässertes Natriumacetat werden im zugeschmolzenen Rohr während 7 Stunden erhitzt, wobei die Temperatur langsam von 110—170° gesteigert wird. Nach dem Erkalten enthält das Rohr eine tiefgelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich beim Umschütteln in eine krystallinische Masse umwandelt. Letztere wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, filtriert, gewaschen und getrocknet. Das Dimethylaminderivat krystallisiert aus Ligroin in goldgelben Nadeln; nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 116°. Es ist schwer in Ligroin, leichter in Alkohol löslich, löslich in starker Salzsäure. Wasser scheidet daraus die freie Base aus.

¹⁾ B. 24, 3772 [1891].

0.1192 g Sbst.: 0.2894 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃N₂ (270). Ber. C 66.67, H 5.19.

Gef. » 66.21, » 5.33.

4-Chlor-3-nitro-2',4'-dimethyl-benzophenon.

Der obige Körper wird auf analoge Weise erhalten. 12 g 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure werden in 150 g *m*-Xylol suspendiert, 12.5 g Phosphorpentachlorid eingetragen und unter Rückfluß auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung erwärmt. Man läßt den Kolben erkalten, fügt 16 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt wieder, bis fast kein HCl mehr entweicht. Man läßt den Kolben abkühlen, gießt auf Eis und verjagt den Überschuß von Xylol durch Wasserdampf. Nun wird die im Kolben verbliebene zähe Masse auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und darauf mit verdünnter Sodalösung erwärmt. Jetzt wird sie in Alkohol gelöst, Tierkohle zugegeben, einige Minuten gekocht, heiß filtriert und der Alkohol verjagt. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse, welche leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist.

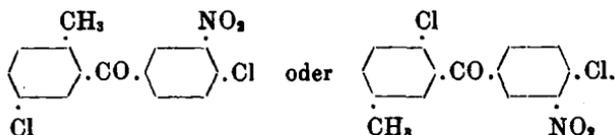
Da die Krystallisation dieses Körpers Schwierigkeiten bereitet, so wurde auf die Analyse verzichtet; er wurde direkt in das 4-Dimethylamino-3-nitro-2',4'-dimethyl-benzophenon übergeführt. 3 g Nitrochlorkörper, 0.8 g entwässertes Natriumacetat wurden mit einem absolut-alkoholischen, 33-prozentigen Dimethylamin im Rohr bei Wasserbadtemperatur während 7 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die zähe Masse mit verdünnter Salzsäure angesäuert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man tiefgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 103—104°. Diese Verbindung ist sehr ähnlich dem 4-Dimethylamino-3-nitro-benzophenon, ist aber leichter löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln als letztere Verbindung.

0.1485 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃N₂ (298). Ber. C 68.46, H 6.04.

Gef. » 68.69, » 6.70.

3-Nitro-dichlor-methyl-benzophenon,



20 g 3-Nitro-4-chlor-benzoesäure in 120 g *p*-Chlor-toluol werden mit 22 g Phosphorpentachlorid und nachher mit 38 g Aluminiumchlorid wie angegeben behandelt. Man erhält so den Benzophenonkörper in guter Ausbeute. Nach zweimaligem Umkrystalli-

sieren aus Alkohol zeigt er den unscharfen Schmelzpunkt von 113—118°, welcher durch weiteres Krystallisieren nicht geändert wird; die Verbindung stellt höchstwahrscheinlich ein Gemisch von beiden Isomeren dar, was durch die Analyse unterstützt wird.

0.1612 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{14}H_9O_2NCl_2$ (310). Ber. N 4.52. Gef. N 4.37.

3-Nitro-4.4'-dichlor-benzophenon.

Aus 20 g 3-Nitro-4-chlorbenzoesäure, 20 g Phosphorpentachlorid in 120 g Chlorbenzol und 31 g Aluminiumchlorid erhalten, zeigt nach Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff den Schmp. 88—89° und stellt fast farblose Nadeln dar. Der Körper ist schwer in Ligroin, leichter in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Benzol löslich.

0.1861 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{13}H_7O_2NCl_2$ (296). Ber. N 4.73. Gef. N 4.60.

3.3'-Dinitro-4.4'-dichlor-benzophenon.

Diese Verbindung wird erhalten durch Nitrierung von 3-Nitro-4.4'-dichlor-benzophenon nach der von Schöpf¹⁾ für die Darstellung von Dinitro-dibrom-benzophenon angegebenen Vorschrift.

Man trägt 10 g Nitro-dichlor-benzophenon in 40 g rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 ein. Das Keton geht in Lösung und die Temperatur steigt bis 38°. Nach einem viertelstündigen Stehen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wird der Dinitrokörper in Form von schwach gelben Nadeln vom Schmp. 132—133° erhalten.

0.1817 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{13}H_6O_2N_2Cl_2$ (341). Ber. N 8.22. Gef. N 8.12.

4.4'-Diamino-3.3'-dinitro-benzophenon.

2 g des obigen Dinitro-dichlor-benzophenons werden mit 20 ccm 7-prozentigem, alkoholischem Ammoniak und 1.1 g Natriumacetat im zugeschmolzenen Rohr 40—45 Stunden bei 122—127° erhitzt. Nach dem Erkalten setzen sich große, rote Nadeln an, welche zwecks Reinigung einigemal in einem Gemisch von Aceton und Alkohol ausgekocht werden.

Der Diaminokörper ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich mit Ausnahme von Pyridin, woraus er in roten, großen Nadeln vom Schmp. 287—289° krystallisiert. In

¹⁾ B. 24, 3774 [1891].

starker Salzsäure löst er sich schwer, durch Versetzen mit Wasser fällt die freie Base wieder aus.

0.1542 g Sbst.: 24 ccm N (16.5°, 770 mm).

$C_{13}H_{10}O_5N_4$ (302). Ber. N 18.55. Gef. N 18.53.

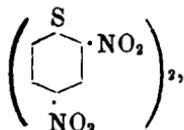
4.4'-Diacetamino-3.3'-dinitro-benzophenon.

1 g des Diamino-dinitro-benzophenons werden in 11 g Essigsäureanhydrid und 1 g Eisessig 3 Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in eine Schale, welche 30 ccm kochendes Wasser enthält, gegossen. Der Schaleninhalt wird noch einige Zeit unter fleißigem Umrühren gekocht, dabei setzt sich eine schwärzliche Masse ab, welche bald erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man kurze, gelbliche Nadeln vom Schmp. 219–221°. Diese Verbindung ist sehr schwach in Alkohol, leichter in Benzol löslich.

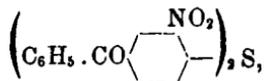
0.1425 g Sbst.: 16.9 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{17}H_{14}O_7N_4$ (386). Ber. N 14.51. Gef. N 13.96.

Aus im theoretischen Teile angegebenen Gründen wurden vergleichende Versuche über die Einwirkung von xanthogensaurem Kalium auf 2.4-Dinitro-chlorbenzol, 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure und 4-Benzoyl-2-nitro-chlorbenzol (4-Chlor-3-nitro-benzophenon) angestellt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte waren in allen drei Fällen verschiedenartig, und zwar wurde aus Dinitro-chlorbenzol im Gegensatz zu Blanksma¹⁾ das Tetranitro-diphenylsulfid,



vom Zersetzungspunkt 280° erhalten, die Nitro-chlor-benzoesäure wurde unverändert zurückgewonnen, während das Nitro-chlor-benzophenon in das Dibenzoyl-dinitro-diphenylsulfid,



übergang.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

1. 4 g 2.4-Dinitro-chlorbenzol wurden in 75 ccm Alkohol gelöst und 1 g entwässertes Natriumacetat zugegeben. Nach Hinzufügen einer Lösung von 3.3 g Kaliumxanthogenat in 75 ccm Alkohol wurde das Gemisch während einer Stunde im Sieden gehalten. Die Reaktion setzt bald ein und ein reichlicher Niederschlag scheidet sich aus. Letzterer wurde in Eisessig, worin er unlöslich ist, gut ausgekocht und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Der ent-

¹⁾ R. 20, 131 [1901].

standene Körper explodiert bei 280° und zeigt alle Eigenschaften, wie es Wohlfahrt¹⁾ für das Tetranitro-diphenyldisulfid, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{S}]_2$, angibt.

2. 3.02 g 3-Nitro-4-chlor-benzoesäure, 1.4 g entwässertes Natriumacetat, 0.8 g Natriumcarbonat, 50 ccm Alkohol (90-proz.) und 2.5 g Kaliumxanthogenat wurden eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurde die angewendete Chlor-nitro-benzoesäure unverändert zurückgewonnen.

3. 2 g 3-Nitro-4-chlor-benzophenon, 3.5 g entwässertes Natriumacetat und 250 ccm 90-prozentiger Alkohol wurden zum Sieden erhitzt, dazu 18 g Kaliumxanthogenat unter gutem Umrühren zugegeben. Ein krystallinischer, voluminöser Niederschlag beginnt sich bald abzuschneiden. Nach einer Stunde wurde der Kolbeninhalt abfiltriert, der Niederschlag mit Alkohol und dann mit Wasser gut ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Durch Auskochen mit CS_2 und wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und Schwefelkohlenstoff wurde der erhaltene Körper gereinigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 174—175°. Er ist unlöslich in Alkohol, Säuren, verdünnten Alkalien, sehr schwer löslich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Er ist der Analyse zufolge Dibenzoyl-dinitro-diphenylsulfid, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{S}$.

0.1510 g Sbst.: 0.3594 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.0709 g Sbst.: 0.1676 g CO_2 , 0.0245 g H_2O . — 0.01003 g Sbst.: 0.47 ccm N (17°, 766 mm). — 0.1912 g Sbst.: 0.9310 g BaSO_4 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ (484). Ber. C 64.46, H 3.31, N 5.79, S 6.61.
Gef. » 64.91, 64.47, » 3.58, 3.84, » 5.54, » 6.68.

Dichlorbenzoyl-dinitro-diphenylsulfid,
[*p*-Cl. C_6H_4 .CO. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$] S .

6.6 g 3-Nitro-4.4'-dichlor-benzophenon, 1.5 g Natriumacetat (wasserfrei) und 90 ccm Alkohol wurden erhitzt, dazu eine heiße Lösung von 3.75 g Kaliumxanthogenat in Alkohol zugefügt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol und darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 5.5 g. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol zeigt die Schwefelverbindung den Schmp. 205—206°. Sie stellt gelbe Nadeln dar, ist unlöslich in Alkohol, schwer in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

0.2002 g Sbst.: 0.0925 g BaSO_4 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (553). Ber. S 5.79. Gef. S 6.34.

Genf, Org. Laboratorium der Universität.

¹⁾ J. pr. [2] 66, 55 [1902].