

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. K. Hoesch: Eine neue Synthese aromatischer Ketone. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. F. Mylius und E. Groschuff: Über die Analyse von nominell reinem Wismut. — Vorgetragen von Hrn. F. Mylius.
3. O. Höhnigschmied: Über das Atomgewicht des Uranbleis. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

125. P. J. Montagne: Über die Konstitution der durch Nitrierung des 4.4'-Dichlor- und des 4.4'-Dibrom-benzophenons erhaltenen 4.4'-Dichlor-dinitro- und 4.4'-Dibrom-dinitro-benzophenone.

[Mitteilung aus d. Laboratorium für Organische Chemie d. Universit. Leiden.]

(Eingegangen am 26. Mai 1915.)

Behufs einer Untersuchung, deren Ergebnis ich später zu veröffentlichen hoffe, war es mir wichtig, die Stellung der Nitrogruppen im nitrierten 4.4'-Dichlor- und 4.4'-Dibrom-benzophenon zu kennen. Das 4.4'-Dibrom-dinitro-benzophenon ist von Schöpf¹⁾ bereitet worden aus 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon, wodurch die Stellung der einen Nitrogruppe bestimmt war; die Stellung der zweiten Gruppe wurde nicht festgestellt.

Das 4.4'-Dichlor-dinitro-benzophenon war schon früher²⁾ von mir bereitet worden aus dem 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon, wodurch ebenfalls die Stellung der einen Nitrogruppe festgestellt werden konnte; die Stellung der zweiten Gruppe wurde auch von mir nicht bestimmt.

Consonno³⁾ veröffentlichte zwar 1904 eine Abhandlung, in der er einen Beweis für die 3.3'-Stellung der beiden Nitrogruppen in dem durch Nitrierung des 4.4'-Dichlor-benzophenons erhaltenen Dichlor-dinitro-benzophenon lieferte; da jedoch der Schmelzpunkt seines Ni-

¹⁾ B. 24, 3774 [1891]. ²⁾ R. 21, 26 [1902]. ³⁾ G. 34, I, 374 [1904].

trierungsprodukts um 12° von dem von mir gefundenen abwich, wagte ich es nicht, die von ihm erhaltenen Resultate betreffs der Konstitution des Nitrierungsprodukts ohne weiteres auf das von mir bereitete zu übertragen.

Dazu kam noch, daß, während ich dabei war das Ausgangsprodukt herzustellen, eine Abhandlung von Maron und Fox¹⁾ veröffentlicht wurde, in der ebenfalls das Dichlor-dinitro-benzophenon beschrieben und dafür ein Schmelzpunkt angegeben wurde, der mit dem von mir gefundenen übereinstimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen standen in so großem Widerspruch mit den Consonnoschen Resultaten, daß es gänzlich ausgeschlossen erschien, die Folgerungen Consonnos betreffs seines Präparates auf das von Maron und Fox und von mir hergestellte zu übertragen.

Es war daher jetzt noch nötig, die Stellung der einen Nitrogruppe in dem von mir bereiteten Dichlor-dinitro-benzophenon zu bestimmen. Dasselbe gilt für das von Schöpff hergestellte Dibrom-dinitro-benzophenon, wobei die Stellung der zweiten Nitrogruppe zwar wahrscheinlich gemacht, jedoch nicht unwiderlegbar bewiesen worden war.

Die Konstitutionsbestimmung der beiden Produkte führte ich folgendermaßen aus:

Erstens stellte ich fest, daß die Stellung der beiden Nitrogruppen im Dibrom-dinitro-benzophenon und im Dichlor-dinitro-benzophenon dieselbe ist und schloß daraus, daß die Stellung, welche für die eine Verbindung festgestellt werden konnte, auch für die andre gelten müsse.

Die Gleichheit der Stellung der Nitrogruppen wurde dadurch festgestellt, daß ich bewies, daß infolge der Substitution durch die Aminogruppen der Bromatome in dem einen Produkt und der Chloratome in dem anderen, in beiden Fällen dasselbe Diamino-dinitro-benzophenon entsteht²⁾. Ebenso entstand dasselbe Dianilido-dinitro-benzophenon durch die Substitution der Bromatome bzw. Chloratome durch die Anilidogruppe³⁾.

¹⁾ B. 47, 2774 [1914]. Diese Abhandlung gibt in verkürzter Form die Forschungsergebnisse, welche schon in der Dissertation des Hrn. Fox veröffentlicht worden waren. Hr. Dr. Maron hatte die Güte, mir auf meine Anfrage diese Dissertation zugehen zu lassen, wofür ich ihm hiermit meinen Dank abstatte.

²⁾ Der Schmelzpunkt dieses Produkts stimmte mit dem von Maron und Fox, nicht aber mit dem von Consonno gefundenen überein.

³⁾ Die Gleichheit der beiden Produkte beweist ebenfalls, daß die Chloratome des einen Benzophenons die nämliche Stellung einnehmen, wie die Bromatome des andern Benzophenons. Hierdurch werden die früher gelieferten Beweise (Montagne, R. 21, 10 [1902]; Biltz, A. 296, 233 [1897]), daß beide eine *para*-Stellung einnehmen, bestätigt.

Die Stellung der Nitrogruppen im Dibrom-dinitro-benzophenon wurde dann folgendermaßen festgestellt:

Das durch Reduktion des Dibrom-dinitro-benzophenons erhaltene Dibrom-diamino-benzophenon wurde mit Natriumamalgam und Alkohol gekocht, wodurch es sich in ein Diamino-benzhydrol verwandelte, welches bei 128.5° schmolz. Es ist dieses der Schmelzpunkt des 3.3'-Diamino-benzhydrols. Zur ferneren Bestätigung dieser Tatsache wurde das 3.3'-Diamino-benzhydrol auch auf anderm Wege bereitet: 3.3'-Dinitro-diphenylmethan \rightarrow 3.3'-Dinitro-benzophenon \rightarrow 3.3'-Diamino-benzophenon \rightarrow 3.3'-Diamino-benzhydrol. Die beiden Produkte erwiesen sich als identisch.

Hieraus ergibt sich, daß das 4.4'-Dibrom-3.x'-diamino-benzophenon sich bei der Substitution der beiden Bromatome durch Wasserstoff in 3.3'-Diamino-benzhydrol verwaandelt. Die beiden Aminogruppen sowie die beiden Nitrogruppen befinden sich also in den Stellungen *m, m'*.

Hieraus ergibt sich also für die Struktur des Nitrierungsprodukts des Dibrom-benzophenons: 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon und ebenso für die korrespondierende Chlorverbindung: 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon.

Aus der Struktur des Dichlor- bzw. Dibrom-dinitro-benzophenons, wie ich sie oben festgestellt habe, ergibt sich, daß das daraus bereite Diamino-dinitro-benzophenon sich durch Reduktion in ein Tetramino-benzophenon verwandeln muß, in dem die vier Aminogruppen die Stellung 3.4.3'.4' einnehmen müssen, d. h. in eine Verbindung, welche zweimal die *o*-Diamin-Gruppe enthält und sich also mit *o*-Diketonen, z. B. mit Phenanthrenchinon zweimal kondensieren muß.

Ein Versuch bewies, daß dieses auch wirklich der Fall war; eine essigsäure Lösung des Tetramins und eine ebensolche Lösung des Phenanthrenchinons ergaben sogleich einen Niederschlag von Di[phenanthro-phenazin]-keton.

In eben derselben Weise hatte Consonno bei seinem Produkt festgestellt, daß die Chlor- und Nitrogruppen zu einander in der *ortho*-Stellung ständen, daß also die Verbindung die Struktur 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon besitzen müsse. Hier zeigt sich daher die merkwürdige Tatsache, daß durch Nitrierung eben desselben 4.4'-Dichlor-benzophenons von verschiedenen Forschern (einerseits Consonno, andererseits Maron und Fox und Montagne) zwei Produkte erhalten wurden, deren physikalische und chemische Eigenschaften verschieden sind, und für welche von beiden Seiten die

gleiche Konstitution festgestellt wurde (welche Konstitution man schon von vornherein als die einzig mögliche angenommen hätte).

Woher diese Differenz kommt, läßt sich nicht bestimmen, vielleicht treten hier verschiedene Modifikationen auf, doch wäre in dem Fall die Differenz gewiß ungewohnt groß.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht der Produkte nebst ihren von den verschiedenen Forschern gefundenen Schmelzpunkten:

	Consonno	Maron-Fox	Montagne
	Schmp.	Schmp.	Schmp.
4.4'-Dichlor-benzophenon	146°	—	147 ^{3/4} °
4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon . . .	—	88 - 89°	87°
4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon	120°	132 - 133°	132.5
4.4'-Diamino-3.3'-dinitro-benzophenon	121°	287 - 289°	293.5
4.4'-Dianilino-3.3'-dinitro-benzophenon	212° ¹⁾	—	226.5
4.4', 3.3'-Tetraamino-benzophenon . .	155°	—	217°
Di-[phenanthro-phenazin]-keton . . .	160°	—	370 - 380° ungefähr.

Wie ersichtlich, stimmen im allgemeinen die von Maron und Fox und von mir gefundenen Schmelzpunkte überein, während die Consonnoschen abweichen. Von allen diesen Verbindungen ist nur das Dianilino-dinitro-benzophenon bei Consonno und bei den andern Forschern so ziemlich gleich. Dieses könnte andeuten, daß auch das Ausgangsprodukt (das Dichlor-dinitro-benzophenon) das nämliche sein könnte, wenn es in dem Falle auch unerklärlich wäre, daß das daraus von verschiedenen Forschern bereitete Diamino-dinitro-benzophenon eine Differenz von mehr als 160° im Schmelzpunkt zeigt.

Die Löslichkeit des Produkts, sowie des daraus abgeleiteten Kondensationsprodukts mit Phenanthrenchinon ist ebenfalls gänzlich abweichend.

Experimenteller Teil.

1. 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzophenon,
4 Cl. 3. NH₂. C₆ H₃. CO. C₆ H₃. NH₂ (3). Cl (4),

wurde erhalten durch Reduktion des entsprechenden 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenons²⁾ mittels Zinnchlorürs und Salzsäure, darauf wurde mit Kalilauge übersättigt, der Niederschlag über Asbest filtriert und aus Alkohol

¹⁾ Biltz, B. 24, 3774 [1891], Schmp. 219°.

²⁾ Montagne, R. 21, 26 [1902].

umkrystallisiert (wenn nötig unter Zusatz von Kohle), aus dem es sich in klar-gelben Nadeln absetzt. Schmp. 167.5° (T. A. K.)¹⁾.

0.1569 g Sbst.: 0.1595 g AgCl. — 0.1920 g Sbst.: 16.7 ccm N (13.5°, 765 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$. Ber. N 9.96, Cl 25.26.
Gef. » 10.27, » 25.15.

2. 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon²⁾,
4 Br. 3 NO₂. C₆ H₃. CO . C₆ H₄. Br (4).

Dieses Keton entstand durch Erhitzung einer Mischung von 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid³⁾, Brombenzol und Aluminiumchlorid auf 80—90° im Ölbad. Bearbeitung nach der bekannten Weise. Zwecks Reinigung wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert, dann im Vakuum destilliert und von neuem aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. (Die alkoholische Mutterlauge gibt nach Abdampfung einen Rückstand, der einen niedrigeren unscharfen Schmelzpunkt zeigt, vermutlich ist hier das 4.2'-Dibrom-3-nitro-benzophenon beigemischt.)

Durch Krystallisation aus Essigäther ergaben sich sehr schöne Krystalle. Sdp.₁₀ 287° (T. A.), Schmp. 119.5° (T. A. K.).

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Professors Dr. Jaeger (Groningen) verdanke ich folgende krystallographische Mitteilung:

Das 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon, Schmp. 119.5°, krystallisiert aus Äthyl-acetat in schönen, weingelben, kleinen Krystallen, welche gewöhnlich eine flache, an dem einen Ende abgeschrägte Nadelform annehmen.

¹⁾ Die Buchstaben (T. A.) wurden den Temperaturangaben beigegeben, wenn dieselben mit einem verkürzten Thermometer nach Anschütz aufgenommen worden sind. Findet sich noch dazu ein K. (T. A. K.), so ist gemeint, daß ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliertes verkürztes Thermometer benutzt wurde.

²⁾ Schöpf, B. 24, 3772 [1891].

³⁾ Im Gegensatz zu der Angabe von Grohmann (B. 23, 3446 [1890]) ist das 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid ohne Zersetzung im Vakuum destillierbar: Sdp.₁₄ 178° (T. A.). Die zur Darstellung nötige *p*-Brom-benzoesäure wurde aus *p*-Brom-toluol erhalten, welches mittels Diazotierung in einer Bromwasserstofflösung bereitet worden war. Nach Zersetzung der Diazolösung durch Naturkupfer sowie durch Cuprobromid ließ sich bei sorgsamer Fraktionierung des Rohprodukts in beiden Fällen als erste eine geringe Fraktion gewinnen vom Sdp.₁₅₇ 110¹/₄—110³/₄ bezw. Sdp.₁₆₀ 110¹/₂—110³/₄°, d. h. der Siedepunkt des Toluols. Auch hier ist also wahrscheinlich als Nebenprodukt Toluol entstanden, was übereinstimmt mit dem Ergebnis, das früher bei der Verarbeitung des *o*-Toluidins erhalten worden war (R. 31, 314 [1912]). Dabet war jedoch das Quantum an Toluol bedeutend größer.

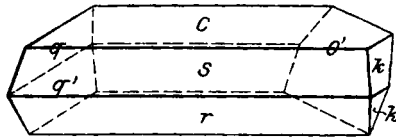
Monoklin, wahrscheinlich sphonoidisch.

$$a:b:c = 2.6352:1:4.4498,$$

$$\beta = 89^{\circ} 10\frac{3}{4}'.$$

Beobachtete Formen:

- $c = \{001\}$, stark vorherrschend, meistens etwas gekrümmt und mehr-
mehrfach reflektierend;
 $s = \{101\}$, und $r = \{10\bar{1}\}$, ungefähr gleich breit und beide sehr
glänzend;
 $q = \{0\bar{1}1\}$, gut entwickelt und scharf reflektierend;
 $k = \{011\}$, mit weit kleineren und schmälere[n] Flächen als q , jedoch
sehr gut meßbar, wenn auch matter spiegelnd;
 $o' = \{\bar{2}1\bar{3}\}$, meistens mit einer einzigen matt-spiegelnden Fläche an-
wesend.



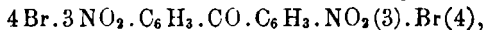
4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon.

Der Habitus ist dicktafelig nach $\{001\}$, mit einer Streckung nach der b-Achse.

	Gefunden:	Berechnet:
$c:q = (001):(0\bar{1}1) =$	$77^{\circ} 20'$	—
$c:s = (001):(101) =$	$58^{\circ} 49'$	—
$r:c' = (10\bar{1}):(00\bar{1}) =$	$60^{\circ} 2'$	—
$s:r = (101):(10\bar{1}) =$	$61^{\circ} 10'$	$61^{\circ} 9'$
$q:q = (0\bar{1}1):(0\bar{1}\bar{1}) =$	$25^{\circ} 20'$	$25^{\circ} 20'$
$s:q = (0\bar{1}1):(101) =$	$83^{\circ} 28'$	$83^{\circ} 29'$
$s:k' = (101):(01\bar{1}) =$	$96^{\circ} 32'$	$96^{\circ} 31'$
$k':o' = (01\bar{1}):(\bar{2}1\bar{3}) =$	$38^{\circ} 3'$	$38^{\circ} 7'$
$o':s' = (\bar{2}1\bar{3}):(\bar{1}0\bar{1}) =$	$45^{\circ} 25'$	$45^{\circ} 21'$
$c:o = (001):(\bar{2}1\bar{3}) =$	$61^{\circ} 28'$	$61^{\circ} 23\frac{3}{4}'$

Eine deutliche Spaltbarkeit ließ sich nicht feststellen. In der Zone der Orthodiagonale ist die Auslöschung überall rechtwinklig; die optische Achsen-
ebene ist $\{010\}$, indem die erste Bisectrix fast senkrecht auf $\{001\}$ steht.
In Luft gemessen erscheint der scheinbare Achsenwinkel nur klein.

3. 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon¹⁾,



wurde bereitet durch Nitrierung des 4.4'-Dibrom-benzophenons mittels
der 5-fachen Menge wasserfreier Salpetersäure und durch Nitrierung

¹⁾ Schöppf, B. 24, 3774 [1891].

des 4,4'-Dibrom-3-nitro-benzophenons mittels der 3-fachen Menge Salpetersäure unter Wasserkühlung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es selbst in der Siedehitze schwer löslich ist, oder leichter aus Benzol wurde das Produkt gereinigt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte sowie ihre Mischung schmolzen bei 157.5° (T. A. K.).

4. 4,4'-Dibrom-3,3'-diamino-benzophenon,
 $4 \text{ Br} \cdot 3 \text{ NH}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 (3) \cdot \text{Br} (4)$.

Die Reduktion der entsprechenden Nitro-Verbindung geschah mittels Zinnchlorürs und Salzsäure, unter Zusatz von Alkohol bei 1 1/2-tägigem Kochen am Rückflußkühler. Nach Abdampfung des Alkohols wurde mit Kalilauge übersättigt und der Niederschlag auf Asbest abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, wenn nötig unter Zusatz von etwas Kohle. Ausbeute über 80%. Schmp. 178.5—179° (T. A. K.).

0.1541 g Sbst.: 0.1566 g AgBr. — 0.3230 g Sbst.: 21.2 ccm N (14.5°, 762 mm).

$\text{C}_{13} \text{H}_{10} \text{ON}_2 \text{Br}_2$. Ber. N 7.56, Br 43.24.
 Gef. » 7.68, » 43.26.

5. 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-benzophenon¹⁾,
 $4 \text{ NH}_2 \cdot 3 \text{ NO}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 (3) \cdot \text{NH}_2 (4)$.

a) Darstellung aus 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-benzophenon. 4 g 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-benzophenon wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak (unter Wasserkühlung gesättigt) und 20 ccm absolutem Alkohol in der Einschmelzröhre 2 Tage lang auf 150° erhitzt; nach der Abkühlung war die Röhre mit großen, roten Nadeln angefüllt, zwischen denen sich meistens einige gelbe befanden.

Der ganze Inhalt wurde in Wasser gebracht, der Niederschlag abgewaschen, getrocknet, mit Alkohol ausgekocht, bis sich fast nichts mehr löste und aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus dem das Produkt sich in roten Nadeln absetzte. Auch hier waren gewöhnlich einzelne gelbe Nadeln beigemischt; ausnahmsweise entstanden diese gelben Nadeln als Hauptprodukt. Nachdem das Produkt einige Male umkrystallisiert war, schmolz es bei 293.5° (T. A. K.), nachdem die rote Verbindung in die gelbe übergegangen war.

b) Die Darstellung aus 4,4'-Dibrom-3,3'-dinitro-benzophenon ging ebenso wie im vorhergehenden Fall vor sich; Erhitzen während eines Tages genügte jedoch. Schmp. 293.5° (T. A. K.); eine Mischung der

¹⁾ Consonno, G. 34, I, 379 [1904]; Maron und Fox, B. 47, 2781 [1914].

beiden nach a) und nach b) bereiteten Verbindungen hatte denselben Schmelzpunkt.

6. 4.4'-Dianilino-3.3'-dinitro-benzophenon¹⁾,
 $4(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH})\text{.3NO}_2\text{.C}_6\text{H}_5\text{.CO.C}_6\text{H}_5\text{.NO}_2(3)\text{.(C}_6\text{H}_5\text{.NH)}(4)$.

a) Darstellung aus 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon. 4 g 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon, 16 g Anilin und 40 ccm Alkohol wurden in der Einschmelzröhre während eines Tages auf 150° erhitzt. Dann wurde das Ganze in Wasser gebracht, aufgeköcht, abfiltriert, abgewaschen mit Alkohol und mehrere Male aus Toluol umkrystallisiert, daraus sich ein gelbbraunes²⁾ Produkt absetzte. Schmp. 226.5° (T. A. K.). Nahe dem Schmelzpunkt geht das gelbbraune Produkt in ein schön rotgefärbtes über; geschmolzen zeigt es sich als dunkelrote Flüssigkeit.

b) Die Darstellung aus 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon ging ebenso wie im vorigen Fall vor sich. Schmp. 226.5° (T. A. K.). Eine Mischung der beiden Produkte hatte denselben Schmelzpunkt.

7. 3.4.3'.4'-Tetraamino-benzophenon³⁾,
 $3.4(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.CO.C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2(3.4)$,

wurde erhalten durch Kochen einer Mischung von 9 g Diamino-dinitro-benzophenon, 45 g kryst. Zinnchlorür, 100 ccm Alkohol und 75 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.195) und etwas Zinn. Nach Beendigung der etwas heftigen Reaktion wurde noch während einer Stunde gekocht. Dann wurde das Produkt in Wasser gegossen und nach Abdampfung des Alkohols auf dem Dampfbade mit Kalilauge übersättigt. Der Niederschlag wurde über Asbest abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. (Beim Trocknen verwitterten die Krystalle.) Das Umkrystallisieren aus Alkohol wurde wiederholt, bis hellgelbe Nadeln erhalten wurden, und nachher wurde noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich lange, gelbe Nadeln ab, die mutmaßlich je nach der Konzentration und der Krystallisationstemperatur Krystallwasser enthalten oder nicht. Den Umständen, mit denen

¹⁾ Consonno, G. 34, I, 377 [1904]; Biltz, B. 24, 3774 [1891].

²⁾ Wahrscheinlich existiert noch eine andere Modifikation. In höchst seltenen Fällen setzten sich neben jenem gelbbraunen Produkt in geringem Maße kleine, schöne, dunkelrote Krystalle ab, welche denselben Schmelzpunkt besaßen. Vielleicht geht die gelbbraune Modifikation vor dem Schmelzen in diese rote über.

³⁾ Consonno, G. 34, I, 380 [1904].

dieses zusammenhing, wurde nicht nachgeforscht. Schmelzpunkt des trocknen Produkts 217° (T. A. K.).

0.1205 g Sbst.: 24.3 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{13}H_{14}ON_4$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.46.

8. Di-[phenanthro-phenazin]-keton¹⁾.

Eine siedende Lösung von 2 g Tetraamino-benzophenon in 100 ccm Essigsäure wurde einer siedenden Lösung von 4 g Phenanthren-chinon in 100 ccm Essigsäure beigegeben. Es scheidet sich sogleich ein Niederschlag ab. Am nächsten Tage wurde abfiltriert, erwärmt in Essigsäure, filtriert, abgewaschen mit Alkohol, getrocknet und aus Benzyl-acetat umkrystallisiert. (Das Produkt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.) Die Krystallisation war mangelhaft. Einen scharfen Schmelzpunkt hat das Produkt nicht; bei mehrmaliger Wiederholung schmolz es nach vorhergehender Dunkel-färbung meistens zwischen 370° und 380°, einige Male schon bei niedrigerer Temperatur.

0.1844 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{41}H_{22}ON_4$. Ber. N 9.53. Gef. N 9.55.

9. 3,3'-Dinitro-diphenylmethan, $3NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(3)$,

wurde bereitet nach einem der Verfahren von Thorp und Wildman²⁾. Eine Mischung von 10 g *m*-Nitro-benzylalkohol, 20 ccm Nitrobenzol und 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde während 3 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wonach sie auf Eis ausgegossen wurde. Am nächsten Tage wurde an der Saugpumpe filtriert, wobei auch das Nitrobenzol durch das Filter ging, dann mit Wasser abgewaschen, darauf mit ein wenig Aceton und schließlich solange mit Alkohol, bis dieser farblos durch das Filter ging. Dann wurde das Rohprodukt mit Wasser aufgekocht, filtriert, mit Alkohol abgewaschen, getrocknet, zuerst aus Aceton umkrystallisiert und dann aus Essigsäure. Schmp. 175.5° (T. A. K.).

Als Schmelzpunkt des 3,3'-Dinitrodiphenyl-methans geben Gattermann und Rüdts³⁾ 172°, Schöpf⁴⁾ 174°, Meyer und Rohmer⁵⁾ 171—173° an; Baeyer⁶⁾, der eine Reinigung des von Gattermann und Rüdts erhaltenen Produkts vornahm, gibt als Schmp. 180° an. Es ist mir nicht gelungen, einen so hohen Schmelzpunkt zu erreichen, und auch Thorp, der die Baeyersche Methode erwähnt, findet als Schmp. 173°⁷⁾ (merkwürdigerweise ist auch der von Baeyer in der-

¹⁾ Consonno, G. 34, I, 381 [1904]. ²⁾ Am. Soc. 37, 373 [1915].

³⁾ B. 27, 2295 [1894]. ⁴⁾ B. 27, 2322 [1894]. ⁵⁾ B. 33, 256 [1900].

⁶⁾ A. 354, 192 [1907]. ⁷⁾ Privatmitteilung.

selben Mitteilung angegebene Schmelzpunkt des 3.3'-Dinitro-benzophenons und des 3.3'-Dioxy-benzophenons viel höher als der von andern gefundene; s. unten).

10. 3.3'-Dinitro-benzophenon,
 $3\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (3),

wurde erhalten erstens durch Nitrierung des Benzophenons und durch Trennung der erhaltenen Isomeren¹⁾ (Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Toluol 155° (T. A. K.)); zweitens durch Oxydation²⁾ des 3.3'-Dinitro-diphenyl-methans. Auch dieses schmolz bei 155° (T. A. K.), wie auch der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte 155° (T. A. K.) war.

11. 3.3'-Diamino-benzophenon,
 $3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (3).

Die Reduktion des 3.3'-Dinitro-benzophenons wurde ausgeführt nach Baeyer³⁾, das so erhaltene 3.3'-Diamino-benzophenon schmolz jedoch bei 150.5°⁴⁾. Baeyer gibt als Schmp. 173°, Gattermann und Rüd⁵⁾ 173—174°, Staedel⁶⁾ 170—171° an. Was die Ursache dieser Differenz ist, habe ich nicht erforschen können; vielleicht liegt hier eine andere Modifikation vor. Daß hier in der Tat das 3.3'-Diamino-benzophenon entstanden ist, wird bestätigt erstens dadurch, daß eine Stickstoffbestimmung Zahlen gab, welche mit einem Diamino-benzophenon übereinstimmen (ber. N 13.20, gef. N 13.29); zweitens dadurch, daß das Produkt durch Diazotierung in Schwefelsäurelösung und Verkochen das 3.3'-Dioxy-benzophenon, Schmp. 163.5°⁷⁾, lieferte; drittens dadurch, daß sich durch Reduktion mit Natriumamalgam das 3.3'-Diamino-benzhydrol, Schmp. 128.5°, bildete (s. unten).

¹⁾ Staedel, A. 283, 165 [1894] (Schmp. 148—149°).

²⁾ Baeyer, A. 351, 193 [1907] (Schmp. 160°). (Mackenzie, Soc. 79, 1212 [1901], Schmp. 149°; Meyer und Rohmer, B. 33, 256 [1900], Schmp. 152°).

³⁾ A. 354, 192 [1907].

⁴⁾ Ein anderer Versuch ergab ein Reaktionsprodukt, welches keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte (150—160° ungefähr). Jedoch ergab auch hier die Stickstoffbestimmung Zahlen, welche mit einem Diamino-benzophenon übereinstimmen (ber. N 13.20, gef. N 13.42) und ergab eine Reduktion mittels Natriumamalgams eine sehr gute Ausbeute an reinem 3.3'-Diamino-benzhydrol.

⁵⁾ B. 27, 2296 [1894]. ⁶⁾ A. 283, 170 [1894].

⁷⁾ Gattermann und Rüd^t, B. 27, 2296 [1894] geben als Schmp. 163—164° an; Staedel, A. 283, 175, gibt 162—163°, Baeyer, A. 354, 182, 170° an.

12. 3,3'-Diamino-benzhydrol,
 $3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (3).

a) Darstellung aus 4,4'-Dibrom-3,3'-diamino-benzophenon. 7 g Dibrom-diamino-benzophenon wurden während zweier Tage mit 250 g 8-proz. Natriumamalgam in 350 ccm Alkohol gekocht; darauf wurde Wasser zugegeben, Salzsäure, um den Überschuß an Natriumhydroxyd zu neutralisieren und soviel Chlorammonium, bis kein Ammoniak mehr entwich, worauf bis auf einen kleinen Rest eingedampft wurde. Am nächsten Tage wurde abfiltriert, die anorganischen Salze wurden mittels Wassers entfernt. Um das Diamin in einigermaßen guter Ausbeute zu erhalten, wurde in folgender Weise gearbeitet:

Der Rückstand wurde einige Male mit einem kleinen Quantum Wasser ausgekocht, wodurch sich das Diamino-benzhydrol in hellgefärbten Nadeln aus dem Wasser absetzte. Als schließlich nur noch ein unreines Produkt auskristallisierte, wurden die wäßrige Lösung und der harzartige Rückstand zusammengetan, in Salzsäure gelöst, eingedampft bis auf einen kleinen Rest und tropfenweise solange mit Ammoniak versetzt, bis eine geringe Trübung entstand. Nachdem diese Trübung sich harzartig an den Wänden abgesetzt hatte, wurde filtriert, die Base mit Ammoniak ausgefällt und aufs neue mit Wasser ausgekocht. Das so erhaltene Diamino-benzhydrol wurde wieder in Salzsäure gelöst; es wurde Ammoniak hinzugefügt bis zur beginnenden Trübung und unter Zusatz von Kohle gekocht, filtriert, mit Ammoniak präzipitiert und aus Wasser umkristallisiert. Das Produkt war nahezu farblos; umkristallisiert aus Benzol schmolz es bei 128.5° (T. A. K.)¹⁾.

b) Darstellung aus 3,3'-Diamino-benzophenon. Sie geschah durch Reduktion mit Natriumamalgam²⁾ in siedender alkoholischer Lösung. Die Verarbeitung gab keine Schwierigkeiten (im Gegensatz zu der von Staedel gemachten Erfahrung). Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 128.5° (T. A. K.).

Eine Mischung dieses Produkts mit dem oben erwähnten zeigte denselben Schmelzpunkt. Die Ausbeute war etwa 90 %.

¹⁾ Beim ersten Versuch ergab es sich, daß das 3,3'-Diamino-benzhydrol bei 106° (ungefähr) schmolz, nach Erstarrung bei 128.5° ; später wurde dieses nicht mehr beobachtet, das Produkt schmolz sogleich bei 128.5° . Der zuerst gefundene Schmelzpunkt, der aufgenommen war, ohne die Temperatur genügend zu beachten, konnte daher nicht mehr genau bestimmt werden.

²⁾ Staedel, A. 218, 351.