

bei 281° schmolzen. Auch aus Benzol, in dem es schwer löslich, krystallisirt es gut. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$.

Procente: C 74.64, H 5.26, N 20.10.

Gef. » » 74.88, » 5.57, » 20.21.

Die concentrirte salzsaure Lösung der Base ist orangeroth gefärbt, die verdünnte gelb mit intensiv grüner Fluorescenz.

Dasselbe Diamidoacridin ist bereits von J. Gram¹⁾ aus dem Tetraamidodiphenylmethan durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhalten worden. Er bestimmte aber den Schmelzpunkt nicht näher, sondern giebt nur an, dass er über 270° liegt.

438. M. Schöppf: Condensationen mit Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Formaldehyd hat sich in vielen Fällen als vorzügliches Material zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten bewährt. Amine und Phenole, namentlich Diamine und Amidophenole der *m*-Reihe bezw. deren Alkylderivate condensiren leicht mit Formaldehyd. Diese Condensationsfähigkeit erstreckt sich indessen nicht nur auf Amine und Phenole, auch die Nitroproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe vermögen sich bemerkenswerther Weise mit Formaldehyd in Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure zu nitrirten Diphenylmethanen zu vereinigen. Die Darstellung derartiger Verbindungen bildet den Gegenstand eines Patentes der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.²⁾ Nach Angabe der Patentinhaberin entsteht aus Formaldehyd und Nitrobenzol ein bei 174° schmelzendes Dinitrodiphenylmethan, das mit dem Doer'schen Isodinitrodiphenylmethan wahrscheinlich identisch sein soll. Dieses ist indessen nach den Untersuchungen von Staedel³⁾ kein einheitliches Product, sondern besteht aus einem Gemenge von *p*-Dinitrodiphenylmethan und einem isomeren bei 118—119° schmelzenden Körper mit geringen Mengen von Benzophenon und nitrirten Benzophenonen. Ich hielt es daher für nicht ganz reines *p*-Dinitrodiphenylmethan, überzeugte mich aber bald, dass der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren unverändert bleibt. Es konnte also kein *p*-Dinitrodiphenylmethan vorliegen, da dieses erst bei 183° schmilzt; es ist vielmehr, wie sich durch Ueberführung in

¹⁾ Inaug.-Dissert., Jena 1892.

²⁾ D. R.-P. 67001 vom 6. März 1892.

³⁾ Ann. d. Chem. 194.

das entsprechende Benzophenonderivat herausstellte, das bisher noch nicht bekannte Di-*m*-nitrodiphenylmethan. Die Darstellung dieses Dinitroproductes geschah nach den Angaben des Patentes. 24 g Nitrobenzol wurden in der 3—5fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, 9 g Formaldehyd in wässriger Lösung von 40 pCt. hinzugesetzt und das Gemenge bei 40—50° stehen gelassen. Nach ca. 8 Tagen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen und unverändertes Nitrobenzol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das hierbei zurückbleibende Dinitrodiphenylmethan wurde abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Schmp. 174°. Ausbeute mangelhaft, da sehr viel Nitrobenzol unverändert zurückgewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_4$.

Procente: N 10.85.

Gef. » » 11.00.

Durch Oxydation der eisessigsäuren Lösung mit Chromsäure erhält man das bei 148—149° schmelzende Dinitrobenzophenon, das sich in der Hauptsache auch bei der Nitrirung von Benzophenon bildet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8N_2O_5$.

Procente: N 10.29.

Gef. » » 10.44.

Auch die Reduction zu dem entsprechenden Diamidodiphenylmethan zeigt, dass hier kein *p*-Derivat vorliegt. Die Reduction geschah mit Zinnchlorür und Salzsäure. Nach dem Ausfällen des Zinns scheidet sich beim Eindampfen der Flüssigkeit das salzsaure Salz in Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt rein weiss erscheinen. Auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich ein Platindoppelsalz in schwach gelb gefärbten, lanzetförmigen Nadelchen aus.

Analyse: Ber. für $CH_2 : (C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 32.09.

Gef. » » 31.91.

Die freie Base fällt auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung des salzsauren Salzes ölig aus. Sie wurde in Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Syrup, der beim Stehen im Exsiccator alsbald krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt des Diamidodiphenylmethans liegt bei 47—48°.

Analyse: Ber. für $CH_2 : (C_6H_4 \cdot NH_2)_2$.

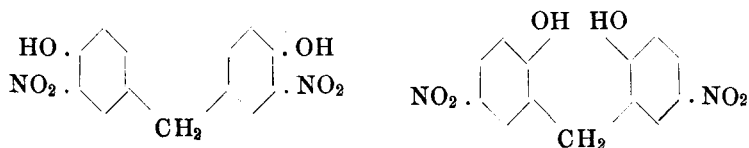
Procente: N 14.14.

Gef. » » 14.32.

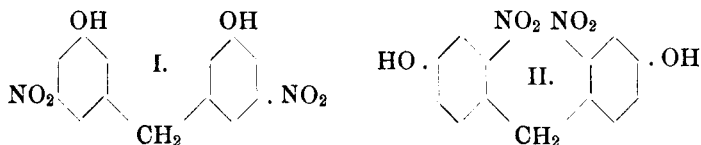
Die Neigung der Nitrokohlenwasserstoffe zur Bildung von Condensationsproducten mit Formaldehyd ist zwar nicht sehr gross, aber immerhin vorhanden. Die Condensation wird durch den Eintritt der Hydroxylgruppe bedeutend erleichtert; so reagirt *p*-Nitrophenol mit

Formaldehyd in Gegenwart viel concentrirter Schwefelsäure schon innerhalb weniger Stunden unter Bildung von Dinitrodioxydiphenylmethan. Die Condensationsfähigkeit erstreckt sich nicht nur auf dieses Nitrophenol, auch *o*-Nitrophenol sowie die entsprechenden Nitrophenetole und sogar *m*-Nitrophenol vereinigen sich mit Formaldehyd zu Dinitrodioxydiphenylmethanen. Auf die Darstellung dieser Verbindungen beziehen sich eine Reihe von Patenten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.¹⁾

Ueber die Constitution der aus *o*- und *p*-Nitrophenol entstehenden Diphenylmethanderivate kann man nach den vorherigen Erörterungen nicht im Zweifel sein, sie entspricht folgenden Formelbildern:



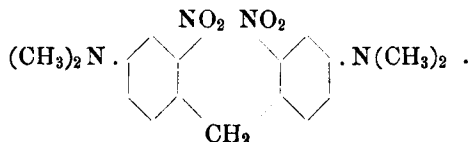
Sowohl die Nitrogruppe wie die Hydroxylgruppe beeinflussen im *o*- wie im *p*-Nitrophenol das gleiche Wasserstoffatom des Benzolkernes bei der Substitution. Beim *m*-Nitrophenol wirken sie einander entgegen, daher sind für die Constitution des aus diesem entstehenden Dinitrodioxydiphenylmethans zwei Formeln möglich:



Bei der ersteren würde die Nitrogruppe, bei der letzteren die Hydroxylgruppe die Stellung der Substituenten bestimmt haben. Die letztere Formel halte ich indessen aus folgenden Gründen als allein annehmbar. Die Hydroxylgruppe befördert wesentlich mehr als die Nitrogruppe den Eintritt des Formaldehydrestes in den Benzolkern, sie wird daher auch hauptsächlich einen richtenden Einfluss auf den Substituenten auszuüben vermögen. Der Formaldehydrest vermag ferner, wie aus Versuchen hervorgeht, die Hr. Strehle auf meine Veranlassung ausführte, auch in die *o*-Stellung zur Nitrogruppe zu treten. Es gelingt nämlich unter gewissen Bedingungen, auch *m*-Nitrodimethylanilin mit Formaldehyd zu condensiren. Das so entstandene Diphenylmethanderivat, das orange gefärbte, bei 172° schmelzende Krystalle bildet, ist nun aber mit dem bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan in Gegenwart viel concentrirter

¹⁾ D. R.-P. 72490 vom 16. Februar 1893, 73946 vom 26. Februar 1893 73951 vom 23. März 1893.

Schwefelsäure entstehenden Product identisch, das nur folgende Constitution besitzen kann:



Da ich vermuthete, dass der stark negative Charakter der Nitrogruppe die Veranlassung ist, dass Nitrobenzol sich nur schwierig mit Formaldehyd condensirt, unterwarf ich Benzoëssäure, die die schwächer negative Carboxylgruppe enthält, der gleichen Reaction. In der That geht hier die Reaction wesentlich leichter vor sich.

Diphenylmethan-*m*-dicarbonsäure,



25 g Benzoëssäure wurden in 125—150 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und zur Lösung 10 ccm einer 40procentigen Formaldehydlösung hinzugesetzt. Da hierbei starke Erwärmung eintritt, die sich leicht soweit steigert, dass unter Braunfärbung schweflige Säure in Mengen entsteht, so ist es erforderlich, die Formaldehydlösung allmählich unter Kühlung zuzusetzen. Schon nach 3—4tägigem Stehen, am besten bei einer Temperatur von 20—30°, hat sich die anfangs helle Lösung dunkelbraun gefärbt und der Geruch nach Formaldehyd ist verschwunden. Das Reactionsproduct wird langsam in viel kaltes Wasser gegossen und scheidet sich dabei als zähe Masse aus, die aber leicht durch Umrühren zertheilt und dann abfiltrirt werden kann. Man löst in Ammoniak, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Säure die Diphenylmethandicarbonsäure aus, die man anhaltend mit viel heissem Wasser auskocht. Sie geht hierbei langsam in Lösung und fällt nach dem Abfiltriren von dem ziemlich erheblichen zähen Rückstand in weissen mikroskopischen Kryställchen aus, die feine, kugelförmig zusammengewachsene Nadelchen bilden. Sollten sich bei wiederholtem Auskochen mit Wasser die Filtrate beim Erkalten nur trüben, so gelingt die Abscheidung der Säure durch Zusatz von Kochsalz und etwas Salzsäure.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure zeigt keinen glatten Schmelzpunkt, sie sintert bei 200° zusammen, um bei 220—225° zu schmelzen; auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung tritt keine Aenderung des Schmelzpunktes ein. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

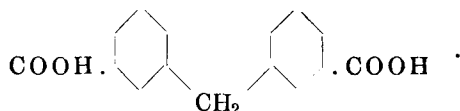
Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 70.57, » 4.83.

Die Säure ist in Wasser nur sehr schwer löslich, 1 Theil in etwa 1000 Theilen, leichter in Methyl- und Aethylalkohol; die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. Auch Aceton nimmt die Säure leicht auf, sowie Eisessig in der Wärme; auch diese Lösungen zeigen grüne Fluorescenz.

Die Constitution der Säure dürfte folgendem Schema entsprechen:



Die einzige bisher bekannte Diphenylmethan-*o*-dicarbonsäure¹⁾ schmilzt bei 254.5°, ist also nicht mit der vorliegenden identisch. Sie ist aber auch von der Diphenylmethan-*p*-dicarbonsäure verschieden, die ich zum Vergleich aus Diamidodiphenylmethan mit Hülfe des Cyanids darstellte.

p-Dicyandiphenylmethan: $\text{CH}_2 : (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_2$.

99 g *p*-Diamidodiphenylmethan wurden in 230 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 400 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 69 g Natriumnitrit in 250 g Wasser diazotirt. Das Diazochlorid wird langsam in eine auf 90—95° erwärmte Lösung von Kupfercyanid (130 g Cyankalium in 200 g Wasser, 125 g Kupfersulfat in 500 g Wasser) unter Umschütteln eingetragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein brauner kupferhaltiger Niederschlag aus, der abfiltrirt und wiederholt mit Salzsäure ausgekocht wird. Die alkoholische, mit Thierkohle behandelte Flüssigkeit wird eingeengt und mit Wasser und etwas Kochsalz versetzt. Das Cyanid fällt hierdurch in Nadeln aus, wenn es genügend rein ist, sonst als zähe Masse. Um es analysenrein zu erhalten, wird es destillirt. Siedep. 407—410° ohne Zersetzung bei 757 mm. Es erstarrt im Kühlrohr krystallinisch und wird nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Es scheidet sich in grossen compacten Krystallen aus, die bei 165° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$.

Procente: N 12.84.

Gef. » » 13.00.

Die benzolische Lösung zeigt deutlich grüne Fluorescenz.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht daraus

Diphenylmethan-*p*-dicarbonsäure: $\text{CH}_2 (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$.

Die durch die Verseifung des Nitrils erhaltene alkalische Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und das Filtrat heiss mit Säure gefällt; die Dicarbonsäure scheidet sich dann als weisser, leicht filtrir-

¹⁾ Graebe und Juillard, Ann. d. Chem. 242, 254.

barer Niederschlag aus, kalt gefällt, liefert sie eine gelatinöse, nicht filtrirbare Masse. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure bildet Nadeln, die bei 290° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$.

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 69.93, » 4.90.

Diese Säure ist also auch von der aus Formaldehyd und Benzoësäure erhaltenen verschieden, die daher nur als Diphenylmethan-*m*-dicarbonsäure aufgefasst werden kann.

439. C. Willgerodt: Ueber die Existenz der Metajodoso-, der Metajodo- und der *p*-Jodosobenzoësäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Auf Grund experimenteller Forschungen glaubten sich die Herren Victor Meyer und Paul Askenasy¹⁾ zu dem Schlusse berechtigt, »dass das Jodbenzol durch den Eintritt einer, dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatome in die Jodosogruppe zu verwandeln«.

Wenngleich schon zu jener Zeit Arbeiten von mir vorlagen, die einer solchen Ansicht widersprachen und jene Autoren selbst (S. 1366 und 1367 ihrer Abhandlung) die Jodidchloride²⁾ der *m*- und *p*-Jodbenzoësäure, sowie der *m*-Jodtoluylsäure gewannen und die Nitro-*p*-jodosobenzoësäure, sowie die Nitro-*m*-jodosotoluylsäure (1369) darzustellen vermochten, werden sie durch ein so beweisendes Material nicht von der Hinfälligkeit obiger Schlussfolgerung überzeugt, sie suchen dieselbe vielmehr durch Zusätze folgendermaassen zu rechtfertigen und aufrecht zu erhalten:

1. »Dies gilt indessen nur mit der Einschränkung, dass nicht weitere negative Gruppen im Molekül sind. Die nitrirte *p*-Jodbenzoësäure lässt sich leicht zu Jodososäure oxydiren.«

2. »Da nach Willgerodt's Versuchen das Para-Jodtoluol eine Jodosoverbindung giebt, so ist die zuvor erwähnte eigenthümliche Wirkung des Carboxyls in Meta- und Parastellung nicht allen Seitenketten eigenthümlich — der Methylgruppe z. B. nicht.«

¹⁾ Diese Berichte 26, 1366.

²⁾ Jodidchloride sind, bei gewöhnlicher Temperatur Luft und Licht ausgesetzt, immer weit hinfälliger als die dazu gehörigen Jodosoverbindungen; existiren also die ersteren, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich auch die letzteren auf irgend eine Weise darstellen lassen werden.