

zu sein mit der früher dargestellten Oxychinolin- und Oxynicotinsäure, welche demnach den ausserhalb der Carboxylgruppen befindlichen Sauerstoff, wie vermuthet wurde, in der ersten Stellung zu Stickstoff enthalten. Wir wollen versuchen, ob wir diese Identität durch krystallographischen Vergleich unanfechtbar nachweisen können.

Da die Methoxychinolinsäure aus einem Lactimäther des Carbostyrils erhalten wurde und auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure schon bei 120° Chlormethyl abspaltet, so ist dieselbe, ebenso wie die Oxychinolinsäure, höchst wahrscheinlich als ein Derivat des 1-Oxypyridins aufzufassen. Für die Oxynicotinsäure dagegen und wohl auch für das früher von Koenigs und Geigy erhaltene sogenannte Oxypyridin ist es dagegen nach den Versuchen von v. Pechmann (diese Berichte XVIII, 317) wahrscheinlicher, dass sie Derivate des isomeren  $\alpha$ -1-Pyridons sind.

Leider fehlte es uns augenblicklich an Material, um die Darstellung einer mit v. Pechmann's Säure isomeren, wirklichen Methoxynicotinsäure aus der Methoxychinolinsäure zu versuchen.

München, 10. August 1885.

#### 479. R. Geigy und W. Koenigs: Ueber einige Derivate des Benzophenons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wir haben die schöne synthetische Methode von Friedel und Crafts zur Gewinnung einiger Substitutionsproducte des Benzophenons benutzt, deren Constitution aus der Darstellungsweise unmittelbar hervorgeht. So konnten wir das Metanitrobenzophenon gewinnen durch Erwärmen von Metanitrobenzoylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid, während sich unter ähnlichen und auch unter mannigfaltig variirten Bedingungen bei Anwendung von Orthonitrobenzoylchlorid<sup>1)</sup> nur harzige Producte bildeten. Indessen gelang uns die Darstellung des Orthonitrobenzophenons auf einem Umwege. Durch Condensation von Orthonitrobenzylchlorid mit Benzol und Aluminium-

<sup>1)</sup> Claisen und Shadwell, Diese Berichte XII, 351.

chlorid stellten wir zunächst das Orthonitrodiphenylmethan dar und oxydirten dann dieses zu dem Benzophenonderivat.

#### Metanitro- und Metaamidobenzophenon.

5 g Metanitrobenzoylchlorid<sup>1)</sup> werden in 4—5 Theilen reinen Benzols gelöst und dazu werden unter Erwärmen im Wasserbad am Rückflusskühler allmählig 10 Theile Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Salzsäureentwicklung träge und zugleich färbt sich der Kolbeninhalt dunkelbraun. Man kocht noch etwa 10 Minuten und giesst dann unter Umschütteln und Abkühlen in Wasser und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung etwa gebildeter Nitrobenzoësäure mit Sodalösung und später mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Benzols bleibt das Metanitrobenzophenon in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln zurück, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 94—95° schmelzen.

Das Metanitrobenzophenon ist schon früher von P. Becker<sup>2)</sup> dargestellt worden durch Oxydation des *m*-Nitrodiphenylmethans, welches er nach den von Baeyer entdeckten synthetischen Methoden durch Condensation von *m*-Nitrobenzylalkohol mit Benzol und Schwefelsäure gewonnen hatte.

Zur Darstellung des Amidoderivats wird die Nitroverbindung in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen, salzsauren Lösung von Zinnchlorür gekocht, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Nitrokörper mehr ausgeschieden wird. Die Lösung wird nach dem Verjagen des Alkohols verdünnt, das beim Stehen sich ausscheidende, schön krystallisirte Zinndoppelsalz in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt. Man extrahirt mit Aether, entzieht demselben das Amidoprodukt durch verdünnte Salzsäure, fällt es mit Natronlauge aus und krystallisirt es aus viel heissem Wasser um. Man erhält es so in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 87°. Eine wiederholt aus Wasser umkrystallisirte Probe wurde im Schiffchen bei 100° getrocknet und verbrannt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot C_6H_5$
C	78.7	79.18 pCt.
H	5.84	5.58 "

Das Metaamidobenzophenon löst sich schwer in Wasser, viel leichter in Alkohol und in Aether. Das salzsaure Salz schmilzt bei 187°; es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich und kry-

<sup>1)</sup> Claisen und Thompson, Diese Berichte XII, 1943.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2090.

stallisirt daraus in langen, farblosen Nadeln; durch Wasser wird es zersetzt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothern, das Pikrat in gelben Wärzchen; das Golddoppelsalz wurde bisher nur in Form eines Oeles erhalten.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung von Metaamidobenzophenon mit der berechneten Menge Natriumnitrit und erwärmt, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickstoff ein in Alkali lösliches, rothes Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Aus heissem Wasser krystallisirt dasselbe in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 116°, welche wahrscheinlich das *m*-Oxybenzophenon darstellen.

#### *o*-Nitrodiphenylmethan.

Dasselbe lässt sich am leichtesten gewinnen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid. Die Bildung der letzteren Verbindung aus *o*-Nitrobenzylalkohol erfolgt glatter als nach dem von Gabriel und Borgmann<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, wenn man — ähnlich, wie dies bei der Darstellung der Chloride der Chinaalkaloide geschieht — den Alkohol in 10 Theilen trockenen Chloroforms löst und dann allmälig unter Abkühlen die berechnete Menge Fünffach-Chlorphosphor einträgt, das gebildete Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Wasser zersetzt, die Chlorformschicht abhebt und das Chloroform abdestillirt. Man erhält so schöne, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkte 49°.

Eine stattliche Menge von schön krystallisirtem, reinem *o*-Nitrobenzylchlorid verdanken wir der Liberalität der Farbwerke Höchst, der wir dafür auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank sagen.

Zur Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans löst man 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 400 g Benzol und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmälig etwa 40 g Aluminiumchlorid ein. Die Lösung färbt sich tiefbraun und scheidet ein schwarzes Harz ab. Man schüttelt den ganzen Kolbeninhalt mit Wasser durch, hebt die Benzolschicht ab und destillirt das Benzol über. Dabei bleibt das *o*-Nitrodiphenylmethan als ein nicht unzersetzt destillirendes, dunkel gefärbtes, schweres Oel zurück. Da dasselbe mit gewöhnlichem Wasserdampf nur sehr langsam übergeht, so wurde es in der Weise gereinigt, dass man es in einem Kolben im Oelbad allmälich auf 160—170° erhitzte und gleichzeitig stark überhitzten Wasserdampf durchstreichen liess. Zuerst geht mit den Wasserdämpfen noch etwas Benzol über, dann folgt sehr bald das *o*-Nitrodiphenylmethan, welches schwerer ist als Wasser. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers erhält man

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2064.

ungefähr ebensoviel *o*-Nitrodiphenylmethan, als man *o*-Nitrobenzylchlorid angewandt hat.

In geringer Menge, neben sehr viel harzigen Producten bildet sich das *o*-Nitrodiphenylmethan auch in ähnlicher Weise wie die *m*- und *p*-Verbindung<sup>1)</sup> durch Condensation des betreffenden Nitrobenzylalkohols<sup>2)</sup> mit Benzol und Schwefelsäure. Als wir die Ausbeute durch Zusatz von Eisessig zum Condensationsgemisch zu steigern suchten, erhielten wir fast nur *o*-Nitrobenzylacetat<sup>3)</sup>, welches sich beim Erwärmen mit Natronlauge leicht verseifen liess.

### *o*-Nitrobenzophenon.

Man lässt zu einer am Rückflusskühler kochenden Lösung von 10 g des Diphenylmethanderivates in 20 g Eisessig allmählich eine zehnprocentige Lösung von Chromsäure in Eisessig hinzutropfen, bis eine Probe durch Wasser nicht mehr ölig, sondern fest ausfällt. Es sind dazu etwa 28 — 30 g Chromsäure erforderlich. Man destillirt die Hauptmenge des Eisessigs ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, stumpft die saure Flüssigkeit mit Ammoniak nahezu ab und bringt den weissen, krystallinischen Niederschlag aufs Filter. Derselbe wird mit Sodalösung ausgekocht, welche übrigens nur sehr wenig aufnimmt, dann gut mit Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so messbare, farblose Krystalle von *o*-Nitrobenzophenon, welche bei 105° schmelzen. Die Verbrennung ergab befriedigende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot C_6H_5$
C	68.78	68.72 pCt.
H	4.15	3.96 »

Das *o*-Nitrobenzophenon ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich.

### *o*-Amidobenzophenon.

Zu einer Lösung von 20 g der Nitroverbindung in 400 ccm absolutem Alkohol giebt man Zinn und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich etwa 45 ccm concentrirter Salzsäure (sp. Gew. 1.19) hinzu, bis eine Probe sich klar in verdünnter, wässriger Salz-

<sup>1)</sup> P. Becker l. c. und A. Basler, diese Berichte XVI, 2714.

<sup>2)</sup> Anmerk. Die beste Ausbeute an *o*-Nitrobenzylalkohol (etwa 80 pCt. der theoretischen) erhielten wir bei längerem Stehenlassen und häufigerem Durchschütteln von 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd mit 10 g Aetzkali und 20 g Wasser.

<sup>3)</sup> vgl. Basler, diese Berichte XVI, 2716.

säure löst, was gewöhnlich nach  $1\frac{1}{2}$ —2stündigem Kochen am Rückflusskühler der Fall ist. Die von ungelöstem Zinn abgegossene alkoholische Lösung wird mit Wasser und überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt, der entstandene Niederschlag gesammelt, gut ausgewaschen und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. der angewandten Nitroverbindung. Das *o*-Amidobenzophenon krystallisirt aus Alkohol bei raschem Erkalten concentrirter Lösungen in hellgelben, flimmernden Blättchen, bei langsamer Ausscheidung in derben, glänzenden, gelben Krystallen. Eine durch dreimaliges Umkrystallisiren gereinigte Probe schmolz bei 105 bis 106° und enthielt nach dem Trocknen auf 100°:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} . C_6H_5$
C	78.99	79.18 pCt.
H	5.75	5.58 »

Das *o*-Amidobenzophenon löst sich beim Erwärmen leicht in verdünnten Säuren, in Alkohol und in Aether.

Durch Erhitzen von Phtalanil,  $C_6H_5N:(C_8H_4O_2)$ , mit Benzoylchlorid und Chlorzink und Verseifen des so gebildeten Phtalylbenzolanilids,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4N:(C_8H_4O_2)$ , mit alkoholischem Kali erhielt Doebner<sup>1)</sup> ein Amidobenzophenon oder »Benzoanilin«. Da er dasselbe in »Benzophenol« (Oxybenzophenon) und die letztere Verbindung durch gelindes Schmelzen mit Kali in Paraoxybenzoësäure überführen konnte, so fasste Doebner das Benzoanilin als ein *p*-Amidobenzophenon auf. E. Fröhlich<sup>2)</sup> stellte später aus dem Pseudocumidin,

$C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{6}{NH_2}$ , in völlig analoger Weise ein Benzophenonderivat dar, das »Benzopseudocumidin«, und, da in dem Pseudocumidin höchst wahrscheinlich das in der Parastellung zur Amidogruppe befindliche Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, das Benzoyl-Radical also nicht wohl in die Parastellung treten kann, so schloss Fröhlich, dass auch das durchaus analoge Benzoanilin wahrscheinlich keine Paraverbindung sei, sondern vermuthlich eine Orthoverbindung.

Zur Begründung dieser Auffassung wies er u. A. darauf hin, dass die Salicylsäure, deren Bildung man bei der Kalischmelze aus dem entsprechenden Benzophenol in diesem Falle hätte erwarten sollen, bei der Temperatur des schmelzenden Kalis bekanntlich leicht in Paraoxybenzoësäure übergeht. Da nun aber das von uns dargestellte *o*-Amidobenzophenon bei 105—106°, die entsprechende Metaverbindung bei 87° und das Benzoanilin bei 124° schmilzt, so scheint letzteres

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, 267.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2673.

in der That das Paramidobenzophenon und demnach die Ansicht von Doebner die richtige zu sein.

Aus dem *o*-Amidobenzaldehyd haben bekanntlich Friedlaender und Göhring<sup>1)</sup> durch sehr glatt verlaufende Condensationen mit Aldehyden, Ketonen etc. eine ganze Reihe von im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten dargestellt. Diese Methode beruht auf einer Combination der von Claisen studirten Condensationen von Aldehyden mit Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren einerseits und der von Baeyer entdeckten Synthese von Chinolinderivaten aus aromatischen Orthoamidoaldehyden, -Ketonen und -Säuren andererseits. Es schien uns nun von Interesse, zu prüfen, ob sich aus dem Orthoamidobenzophenon unter ähnlichen Bedingungen wie aus dem Orthoamidobenzaldehyd Chinolinderivate erhalten liessen, die sich also in unserm Falle vom Py-3-Phenylchinolin ableiten würden. Die Bildung derartiger Körper schien namentlich deshalb fraglich, weil für das Benzophenon unsres Wissens ähnliche Condensationen mit fetten Aldehyden, mit Ketonen und Ketonensäuren, wie sie Claisen für den Benzaldehyd constatirt hat, bisher unbekannt sind.

Wir haben zunächst die Condensation des *o*-Amidobenzophenons mit Acetaldehyd und mit Aceton versucht. Dasjenige wasserentziehende Mittel, welches Claisen bei seinen schönen Condensationen als das wirksamste erprobt hatte, und welches auch Friedlaender und Göhring zur Synthese der Chinolinderivate anwandten, Kali- oder Natronlauge, führt auch ein Gemenge von *o*-Amidobenzophenon und Aceton nahezu quantitativ in das erwartete Condensationsproduct, in Py-3-Phenylchinaldin, über. Nur muss man bedeutend stärker concentrirtes Alkali anwenden als bei den Claisen'schen Condensationen und als bei der Darstellung von Chinaldin aus *o*-Amidobenzaldehyd und Aceton, und man muss das Gemisch längere Zeit kochen. Frisch bereiteter Acetaldehyd wirkt unter den für die Bildung von Chinolin aus Amidobenzaldehyd bekannten Bedingungen weder bei längerem Stehen in der Kälte, noch beim Erwärmen in der gewünschten Weise ein. Erhitzt man mit stärker concentrirtem Alkali, so findet selbstverständlich starke Harzbildung statt und ausser unverändertem Amidobenzophenon lassen sich nur Spuren einer tertiären Base nachweisen. Die Carbonylgruppe des Benzophenons scheint hiernach also viel schwieriger Condensationen einzugehen mit der Methylgruppe des Aldehyds und des Acetons, als dies beim Benzaldehyd der Fall ist. Erhitzt man *o*-Amidobenzophenon und Paraldehyd mit sauren, wasserentziehenden Mitteln, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so tritt bloss die Amidogruppe in Reaction und es bildet sich:

<sup>1)</sup> Friedlaender, diese Berichte XV, 2573. — Friedlaender und Göhring, ibid. XVI, 1833.

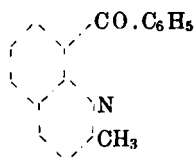
## B1-Benzoylchinaldin oder Phenyl-B1-Chinaldylketon.

Man kocht 1 Theil des Benzophenonderivats mit 15 Theilen verdünnter Schwefelsäure und 2 Theilen Paraldehyd mehrere Stunden am Rückflusskühler, filtrirt die saure Lösung von dem reichlich ausgeschiedenen Harz ab, schüttelt das Filtrat mit Aether und entzieht dem Aether die Basen durch verdünnte Schwefelsäure. Nachdem man die schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit versetzt und erwärmt hat, übersättigt man mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol in farblosen, sehr lockeren, verfilzten Nadeln vom Schmp. 107—108° krystallisirt. Der Analyse zufolge liegt hier ein Phenylchinaldylketon  $C_{10}H_8N \cdot CO \cdot C_6H_5$  vor.

	Gefunden	Berechnet
C	82.53	82.59 pCt.
H	5.65	5.26 „

Die Ausbeute ist bei den genannten Bedingungen, unter welchen wir eigentlich die Bildung des Py-3-Phenylchinolins erwartet hatten, durchaus keine quantitative. Sie wird sich vermuthlich bedeutend günstiger gestalten, wenn man die für die Bildung des Chinaldins von Doebner und v. Miller gegebene Vorschrift befolgt. Dieselbe Verbindung schien sich auch in geringer Menge zu bilden, als wir eine Lösung von Orthoamidobenzophenon und Acetaldehyd in absolutem Alkohol mit Chlorcalcium erwärmten.

Die Constitution dieses Körpers, dessen Bildung leicht verständlich ist, und den wir bisher nicht weiter studirt haben, lässt sich wahrscheinlich durch folgende Formel ausdrücken:



Zur Darstellung desselben kocht man 5 g *o*-Amidobenzophenon mit ca. 40 ccm absoluten Alkohols, 15 ccm reinen Acetons und 12 ccm wässriger Kalilauge (1:2) 5—6 Stunden lang am Rückflusskühler. Dann säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, verjagt den überschüssigen Alkohol, filtrirt von ausgeschiedenem Harz ab schüttelt das saure Filtrat mit Aether aus, welcher phoronartig riechende Condensationsproducte des Acetons aufnimmt, und übersättigt schliesslich mit Alkali. Das Phenylchinaldin scheidet sich hierbei meist als ein

Oel ab, welches rasch erstarrt. Zu weiterer Reinigung wird dasselbe zweckmässig in das Sulfat übergeführt, welches aus mässig concentrirter Lösung beim Erkalten schön krystallisirt. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 98—99°. Eine bei 100° getrocknete Probe gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N$
C	87.66	87.66 pCt.
H	6.21	5.94 »
N	6.49	6.39 »

Das Phenylchinaldin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, messbaren Krystallen; es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether sowie in verdünnten Säuren. Die sauren Lösungen zeigen eine schöne, blaue Fluorescenz. Das schwefelsaure Salz ist ziemlich schwer löslich, das chromsaure Salz krystallisirt sehr schön in orangerothern, schwer löslichen, langen Spiessen aus heissem Wasser. Das Platindoppelsalz ist ebenfalls schwer löslich und krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure. Durch Kochen mit Natriumnitrit wird das Phenylchinaldin in saurer Lösung nicht angegriffen; Oxydationsmittel wirken nur schwierig darauf ein.

Behandelt man das Phenylchinaldin nach der Vorschrift, welche Jacobsen und Reimer<sup>1)</sup> für die Darstellung des Chinolingelbs gegeben haben, mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink, so erhält man ebenfalls ein »Phtalon«, welches aus Alkohol oder Eisessig in schönen, goldgelben Nadelchen vom Schmp. 270° krystallisirt. Dasselbe löst sich kaum in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr schwer in Weingeist und Aether, etwas leichter in Benzol und Eisessig.

Die weitere Untersuchung des *o*-Amidobenzophenons und seiner Derivate bleibt vorbehalten.

Schliesslich erübrigt uns noch die angenehme Pflicht Herrn Karl Bernhart für seine unermüdliche, werthvolle Hülfe unsern besten Dank zu sagen.

München, 13. August 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1082.