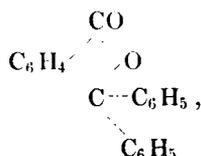


33. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Meta- und Para-Phenylendiphenylketon (Iso- und Terephtalophenon).

(Vorgetragen von Hrn. O. Witt.)

Dem Phtalophenon kommt unzweifelhaft die Constitution eines Lactons zu:



und auch für das Phtalylchlorid steht nach neueren Untersuchungen¹⁾ und dem ganzen chemischen Verhalten die asymmetrische Formel so ziemlich fest. Dagegen ist es wahrscheinlich, dass den Chloriden der Iso- und Terephtalsäure sowohl als den durch Ersetzung von Cl durch C_6H_5 daraus entstehenden Isomeren des Phtalophenons die symmetrische Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{cases}$ und $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ zukommt.

Für die Derivate der Isophtalsäure ist dies schon durch die Arbeit von Ador wahrscheinlich gemacht, und wird durch die nachfolgenden Untersuchungen bestätigt. Das Terephtalophenon, welches noch nicht bekannt war, verhält sich seinem Isomeren ganz analog. Die Namen Iso- und Terephtalophenon sind demnach eigentlich nicht berechtigt, und dürften die Bezeichnungen Meta- und Para-Phenylendiphenylketon oder Dibenzoylbenzol zutreffender sein.

Meta-Phenylendiphenylketon (Isophtalophenon) wurde nach Ador's²⁾ Vorschrift dargestellt. Mit einem Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und einem Molekül Alkali in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt, tauscht es ein Sauerstoffatom gegen die Oximgruppe NOH aus und geht in Isonitrophenylendiphenylketon (Phenylendiphenylketon-monoxim) über, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$. Am Besten nimmt man einen kleinen Ueberschuss Hydroxylaminsalz, aber nur 1 Molekül Alkali. Das Oxim bildet kleine weisse Warzen, die bei 201° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Hydroxylamin gelang es nicht zwei Oximgruppen einzuführen.

| | Berechnet für | | Gefunden |
|--|---|------|-----------|
| $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ | $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ | | |
| N | 4.65 | 8.86 | 4.82 pCt. |

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVII, 818; Nölting und de Bechi, ibid. 387.

²⁾ Ador, diese Berichte XIII, 320.

Para-Phenylendiphenylketon (Terephtalophenon) wird in ganz analoger Weise wie sein Isomeres aus Terephtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt. Als Nebenproduct erhält man Para-Benzoylbenzoesäure, Schmp. 194°. Das Keton wird aus Benzol in kleinen, weissen Blättchen erhalten, die bei 156—157° schmelzen. In Alkohol, selbst bei Siedehitze, ist es sehr schwer löslich. Von Alkalien in wässriger oder alkoholischer Lösung, auch in Gegenwart von Zinkstaub, wird es nicht angegriffen.

| | | |
|-------------------|---|------------|
| Ber. für C_6H_4 | $\left\{ \begin{array}{l} CO \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ | Gefunden |
| C | 83.92 | 83.56 pCt. |
| H | 4.93 | 4.88 » |

Mit Hydroxylamin reagirt es unter ganz analogen Bedingungen wie sein Isomeres der Metareihe. Das Oxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Warzen, die bei 212—213° schmelzen. Auch hier gelang es unter keinen Bedingungen ein Dioxim zu erhalten.

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Ber. für C_6H_4 | $\left\{ \begin{array}{l} C(NO_2) \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ | Gefunden |
| N | 4.65 | 4.58 pCt. |

Es erhellt aus diesen Versuchen, dass die beschriebenen Verbindungen Diketone und nicht Lactone sind. Es bestätigt sich auch bei denselben die von V. Meyer (loc. cit.) aufgestellte Regel, dass bei Diketonen, in denen die Carbonyl-Gruppen nicht direct mit einander verbunden sind, nur ein O durch NOH ersetzt wird.

Es erscheint uns wahrscheinlich, dass alle zweibasischen Säuren in denen die zwei Carboxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, asymmetrische Chloride bilden.¹⁾ Aus Succinylchlorid oder Brenzweinsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhielten wir Körper, die einen lactonartigen Charakter zeigten. Die Ausbeuten waren aber sehr gering und wir haben den Gegeustand nicht weiter verfolgt.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

¹⁾ Vergl. Hjelt, diese Berichte XVI. 2624.