

41. W. Kerp: Ueber Diphenylenketon und Pseudo-Diphenylenketon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut d. Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 21. Januar.)

Gelegentlich der Darstellung des Diphenylenketons durch Destillation von dipensaurem Calcium nach den Angaben von Fittig¹⁾ wurde der schon von diesem Forscher beobachtete »rothe Körper« erhalten, dessen Bildung bei der erwähnten Darstellungsmethode des Diphenylenketons nicht zu vermeiden ist. Diese Substanz, welche auch in geringer Menge beim Erhitzen von diphenylenketoncarbon-saurem Silber²) auftritt, und welche ich aus später sich ergebenden Gründen Pseudodiphenylenketon nennen will, ist eingehend, so weit ich die Litteratur übersehe, bisher nicht untersucht worden.

Schmidt und Schultz³⁾ erwähnen nur, jedoch ohne nähere Angaben, dass die Sulfosäure des Diphenylenketons von der des »rothen Körpers« verschieden ist, da erstere einen gelben, letztere einen schönen und ächten rothen Farbstoff bilde.

Da der Körper nun verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen zu beschaffen ist, und seine Eigenschaften durchaus zu näherer Untersuchung einladen, so habe ich einige orientirende Versuche angestellt, über deren Ergebnisse ich mir in Kürze hier zu berichten gestatte, um mir eine ungestörte Fortführung der Arbeit zu sichern.

Zur Darstellung des Pseudodiphenylenketons verfährt man nach den Angaben Fittig und Schmitz⁴⁾ mit der Abänderung, dass man die Destillation des dipensauren Calciums gleich von Anfang an bei möglichst hoher Temperatur vor sich gehen lässt. Das Destillat stellt dann eine rothgelbe, kräftig riechende Krystallmasse dar, deren Schmelzpunkt bei 76° liegt. Als das Rohproduct ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen wurde, erhielt man Zahlen, welche scharf auf die für Diphenylenketon berechneten Werthe stimmen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4)_2CO$.

Proc.: C 86.67, H 4.44.

Gef. » » 87.0, 86.48, » 4.45, 4.51.

Verdünnter Alkohol zerlegt das Gemenge in gelbes Diphenylenketon vom Schmp. 83—84° und den rothen Körper. Dieser wird aus Aether in schönen dunkelrothen compacten Krystallen erhalten, welche bei 85°, also nur 1° höher schmelzen, als das Diphenylenketon. Aus der Analyse geht zudem hervor, dass die Substanz die gleiche empirische Zusammensetzung, wie das gelbe Keton besitzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 373; 193, 117.

²⁾ Bamberger u. Hooker, Ann. d. Chem. 229, 158.

³⁾ Ann. d. Chem. 207, 345. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 193, 117.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8O$.

Procente: C 86.67, H 4.44.
Gef. » » 86.38, 86.53, » 4.80, 4.69.

Da die Vermuthung nahe lag, dass man es hier mit einer polymeren Modification des Diphenylenketons zu thun habe, wurden mehrere Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Diese ergaben jedoch das unzweifelhafte Resultat, dass beiden Körpern das gleiche einfache Molekulargewicht zukommt.

Berechnet $M = 180$.

Gefunden: gelbes Diphenylenketon: 132, 149, 155, 162, 159, 150.
» rother Körper: 143, 165, 162, 159, 153.

Da die Lösungen während des Versuches die rothe Farbe behielten, ist die Möglichkeit eines stattgehabten Zerfalls ausgeschlossen.

Von den beiden isomeren Körpern stellt der gelbe die beständige Modification dar, in welche das rothe Pseudoketon unter mannigfachen Bedingungen übergeht. Der umgekehrte Vorgang ist bisher nicht beobachtet worden. Schon bei längerem Stehen des rothen Körpers im zerstreuten Tageslicht vollzieht sich die Umwandlung, bedeutend rascher in directem Sonnenlicht und innerhalb weniger Stunden, wenn man seine ätherische Lösung stark belichtet. Siedender verdünnter Alkohol, Wasserdampf, alkoholisches Kali oder Natriumäthylat bei schwachem Erwärmen haben die gleiche Wirkung; weniger glatt ist die Einwirkung hoher Temperatur oder die Destillation über Kalk.

Bei allen diesen Umwandlungen ist das Auftreten eines zweiten scharlachroth gefärbten Körpers zu bemerken. Die bis jetzt davon erhaltene Menge genügte jedoch nur, um festzustellen, dass die Substanz bei 250° noch nicht schmilzt und in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien völlig unlöslich ist. Der Versuch, durch Erhitzen des Pseudodiphenylenketons mit Alkohol im Rohr auf 300° eine grössere Menge des neuen rothen Körpers zu gewinnen, verlief in ganz andrer, völlig unerwarteter Richtung. Es entstand lediglich Fluorenalkohol, weisse glänzende Blättchen vom Schmp. 156° .

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O$.

Procente: C 85.71, H 5.44.
Gef. » » 85.47, » 5.65.

Hierüber ist a. a. O. schon kurz berichtet worden¹⁾. Wie durch diesen so leicht erfolgenden Uebergang des rothen in den gelben Körper, so offenbaren die beiden Substanzen ihre nahen Beziehungen zu einander auch durch ihr chemisches Verhalten. So entsteht aus beiden durch Reduction der gleiche Fluorenalkohol, durch Einwirkung von Hydroxylamin das gleiche Oxim, durch Behandlung mit schmelzendem Kali dieselbe Phenylbenzoësäure und durch Erhitzen mit Am-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1476.

moniumformiat das gleiche Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus welchen Fluoren isolirt werden konnte. In allen Fällen ist jedoch unverkennbar, dass das Pseudoketon ungleich schwieriger in Reaction tritt, als das Diphenylenketon, dass es demnach nicht als solches, sondern erst nach erfolgter Umlagerung reagirt.

Das Diphenylenketon ist bereits von Barbier¹⁾ mit Natriumamalgam zu Fluorenalkohol reducirt worden. Schneller führt die Einwirkung von Zink auf die Lösung der Substanz in Eisessig zum Ziel. Der erhaltene Fluorenalkohol war nach einmaligem Umkristallisiren rein und schmolz bei 156°.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₀O.

Procente: C 85.71, H 5.44.

Gef. » » 85.30, » 5.68.

Der auf dieselbe Weise aus dem Pseudoketon gewonnene Alkohol war röthlich gefärbt und musste mehrere Male aus Benzol umkrystallisiert werden, ehe der constante Schmp. 156° erreicht wurde.

Gefunden Procente: C 85.61, H 5.55.

Das schon von Spiegler²⁾ durch mehrständiges Kochen der alkoholischen Lösung des Diphenylenketons mit Hydroxylaminchlorhydrat bereitete Oxim entsteht momentan, wenn man nach der von Wallach bei den cyclischen Ketonen ausgearbeiteten Methode verfährt. Aus Chloroform-Petroläther wird es in weissen, zolllangen Nadeln vom Schmp. 195° (Spiegler 192°) erhalten.

Analyse: Ber. für C₁₃H₉NO.

Procente: C 80.00 H 4.62.

Gef. » » 80.00, » 5.10.

Der rothe Körper tritt trotz längeren Erwärmens des Gemisches auf dem Wasserbade niemals vollständig in Reaction. Der durch Wasser abgeschiedene Niederschlag enthält stets noch deutliche Mengen des Ausgangskörpers, die erst durch öfteres Umkristallisiren entfernt werden können. Schmelzpunkt des Oxims 195°.

Analyse: Ber. für C₁₃H₉NO.

Procente: C 80.00, H 4.62, N 7.18.

Gef. » » 80.00, 79.88, » 4.93, 5.04, » 7.46.

Es ist klar, dass dasselbe Oxim auch entsteht, wenn man das ursprüngliche Destillationsproduct der Diphensäure mit Hydroxylamin behandelt.

Das Oxim durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder von Chlorphosphor umzulagern, gelang nicht. Während ich noch mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien in der Chemiker-Zeitung ein Referat über die Sitzung der Genfer chemischen Gesellschaft vom 8. November 1894³⁾, wonach Pictet die gleiche Erfahrung gemacht

¹⁾ Ann. phys. chim. (5) 7, 504.

²⁾ Wiener Monatshefte 5, 195.

³⁾ Chem.-Ztg. 1894, 1822.

hat, durch Erhitzen des Oxims mit Chlorzink aber zum Ziel gelangt ist. Es entstand das erwartete Phenanthridon. Nach meinen Beobachtungen ist jedoch die Ausbeute eine sehr schlechte.

Im Vorübergehen wurde das Oxim reducirt. Die durch Einwirkung von Zink auf die Lösung des Oxims in Eisessig erhaltene Base, Diphenylenmethylamin, $(C_6H_4)_2\text{CH} \cdot NH_2$, krystallisiert aus Benzol-Petroläther in schönen weissen Nadeln, welche in warmem Wasser ziemlich löslich sind und bei 161° schmelzen.

Das Chlorhydrat ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Procente: C 71.71, H 5.55, N 6.45, Cl 16.30.

Gef. » » 71.36, 71.40, » 5.95, 5.84, » 6.75, » 16.50.

Der Harnstoff krystallisiert aus Methylalkohol in durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 255° .

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.00, H 5.36.

Gef. » » 74.80, » 5.77.

Gleichwie das Diphenylenketon zu Phenylbenzoësäure aufgespalten wird, so entsteht aus dem rothen Pseudoketon dieselbe Säure, wenn man es genau nach den Angaben Fittig's¹⁾ mit Kali verschmilzt. Die erhaltene Säure krystallisierte aus Alkohol in kleinen weissen, bei $110-111^\circ$ schmelzenden Nadeln und lieferte durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure eine Nitrosäure, welche nach entsprechender Reinigung der Beobachtung Fittig's gemäss bei $221-222^\circ$ schmolz.

Ammoniumformiat wirkt lediglich reducirend auf die beiden Körper. Es entstand in jedem Fall ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches sich aus heissem Alkohol in weissen Blättchen abschied und durch fractionirte Sublimation zu zerlegen versucht wurde. Der Schmelzpunkt des Sublimats war anfangs 70° (Diphenyl?) und stieg im Verlaufe der Operation über 100° . Die zuletzt sublimirenden Krystalle schmolzen constant bei 112° (Fluoren 113°). Bei der Analyse dieser Fraction wurden jedoch nur angenähert auf Fluoren stimmende Zahlen erhalten; zu weiterer Reinigung war aber die noch zur Verfügung gebliebene Menge an Substanz zu gering.

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

Procente: C 93.97, H 6.03.

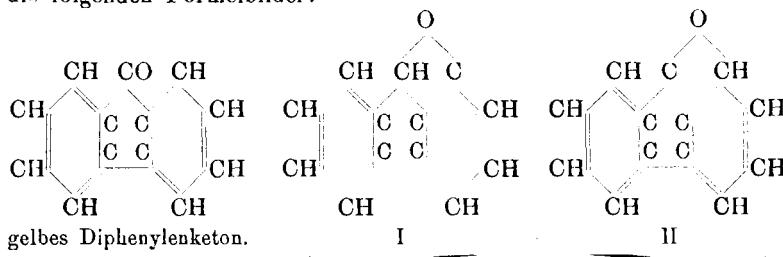
Gef. » » 93.00, 93.00, » 6.08, 6.70.

Will man schon jetzt versuchen, für den rothen Körper eine Constitutionsformel zu construirenen, so ist dafür einerseits die augenscheinlich sehr nahe Verwandtschaft dieser Substanz mit dem Diphenylenketon zu Rathe zu ziehen, andererseits zu berücksichtigen, dass dieselbe weder ein Keton ist, noch auch den Sauerstoff in Form

¹⁾ Ann. Chem. 166, 374; 193, 120.

einer Hydroxylgruppe enthält. Das letztere war schon an sich unwahrscheinlich, wurde aber auch experimentell dadurch bestätigt, dass Essigsäureanhydrid ohne Einwirkung blieb.

Es bleibt also vorläufig nur übrig, den Körper als ein Oxyd anzusprechen und für ihn die eine oder andere Formel anzunehmen, welche aus der des Diphenylenketons so zu Stande kommen, dass entweder ein Wasserstoffatom wandert oder sich eine doppelte Bindung verschiebt, und dass sich in jedem Fall der doppelt gebundene Sauerstoff aufrichtet, um mit demjenigen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten, von welchem fort die Wanderung des Wasserstoffatoms oder die Verschiebung der doppelten Bindung stattgefunden hat. Man erhält dann die folgenden Formelbilder:



Von diesen beiden Formeln möge die erste, an sich wohl wahrscheinlichere, vorläufig noch mit allem Vorbehalt als Ausdruck der Constitution des Pseudodiphenylenketons gelten. Sie erklärt hinlänglich den leichten Uebergang des rothen in den gelben Körper — denn dazu braucht sich die soeben nur angenommene Umlagerung nun tatsächlich blos in umgekehrter Richtung zu vollziehen — also auch die Thatsache, dass alle die Derivate der beiden Substanzen identisch sind, welche durch Umformung der Carbonylgruppe bezw. des Oxydringes entstanden sind. Sie lässt aber auch erwarten, dass diejenigen Abkömmlinge die Verschiedenheit der Ausgangskörper bewahrt haben werden, welche diese Gruppen noch unverändert enthalten. Dies ist nun wirklich der Fall.

Die Sulfosäuren von Schmidt und Schultz¹⁾ habe ich noch nicht genauer untersucht, dagegen gefunden, dass sich das Pseudodiphenylenketon auch gegen rauchende Salpetersäure durchaus verschieden vom Diphenylenketon verhält. Nach Schultz²⁾ entsteht beim Auflösen des Ketons in rauchender Salpetersäure in der Kälte wesentlich eine Mononitro-, in der Wärme glatt eine Dinitroverbindung. Die letztere bildet intensiv gelbe, feine Nadeln, welche bei 290° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Reinheit meines so dargestellten Präparates.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. 203, 103.

Analyse: Ber. für $(C_6H_3 \cdot NO_2)_2CO$.

Procente: C 57.77, H 2.22.

Gef. » » 57.55, » 2.66.

Trägt man das rothe Pseudoketon in mit Eis gekühlte rauchende Salpetersäure ein, so fällt durch Zusatz von Wasser zu der entstandenen Lösung ein flockiger braunrother Niederschlag, welcher in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist und auch von siedendem Eisessig nur schwer aufgenommen wird. Durch wiederholtes Umkristallisiren erhält man schliesslich kleine verfilzte Nadeln, welche beinahe weiss mit einem Stich ins Gelbliche sind, bei 310° , also 20° höher schmelzen als das Dinitrodiphenylenketon und gemäss der Analyse mit diesem isomer sind.

Analyse: Ber. für $(C_6H_3 \cdot NO_2)_2CO$.

Procente: C 57.77, H 2.22, N 10.37.

Gef. » » 57.40, 57.25, 57.44, » 2.70, 2.44, 2.62, » 10.39.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sollen nach mancherlei Richtungen hin ergänzt und namentlich auch auf das sogen. Isodiphenylenketon von Carnelley und Dunn¹⁾ sowie auf die beiden isomeren Modificationen des Benzophenons ausgedehnt werden. Die gewonnenen Ergebnisse werden s. Z. in den Annalen der Chemie im Zusammenhang mitgetheilt werden.

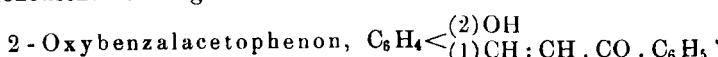
Göttingen, im Januar 1896.

42. H. Bablich und St. v. Kostanecki: Ueber Oxybenzalacetophenone.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Aus Gründen, welche aus der nächsten Abhandlung näher ersichtlich sind, haben wir die Darstellung des *o*-Oxybenzalacetophenons aus Salicylaldehyd und Acetophenon unternommen und im Anschluss hieran auch den *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd der analogen Reaction unterworfen.

Es zeigte sich, dass die Oxybenzalacetophenone aus allen drei Oxybenzaldehyden unschwer erhaltbar sind; man muss indessen eine bedeutend stärkere Natronlauge anwenden, als dies bei den meisten ähnlichen Condensationen der Fall ist, und zweckmässig in verdünnter alkoholischer Lösung arbeiten.



1 Theil Salicylaldehyd und 1 Theil Acetophenon werden in 6 Theilen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 Theil Natron-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2005.