

mit gelber Farbe; siedendes Wasser nimmt sehr wenig der Verbindung auf.

0.1140 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 731 mm).

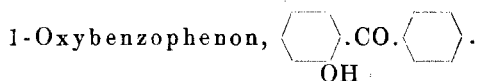
$C_{10}H_6O_3N_2$ . Ber. N 11.97. Gef. N 11.84.

Genf, Juli 1902. Universitätslaboratorium.

#### 472. F. Ullmann und Irma Goldberg<sup>1)</sup>: Zur Darstellung der Monooxybenzophenone.

(Eingegangen am 15. Juli 1902.)

Graebe<sup>2)</sup> und der Eine von uns haben in einer vorläufigen Mittheilung gezeigt, dass *o*-Oxybenzophenon aus dem Chlorid der Methyläthersalicylsäure durch Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht. Wir haben diese Reaction näher studirt und auch die isomeren Chloride der *m*- und *p*-Methoxybenzoësäure auf die gleiche Weise in die entsprechenden Methoxybenzophenone übergeführt, und zwar tritt hier, im Gegensatz zum *o*-Oxybenzophenon, keine Abspaltung der Methoxylgruppe bei der Friedel-Craft'schen Reaction ein.



Zu den Angaben von Müller und Pinnow<sup>3)</sup> über die Darstellung des Methyläthersalicylsäurechlorides möchten wir noch hinzufügen, dass die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Salicylsäure in der Methyläthersalicylsäure genügt, um eine völlige Zersetzung des rohen Chlorides bei dessen Destillation zu bewirken. Wir zogen es deshalb vor, aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Methyläthersalicylsäure, den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxchlorids im Vacuum bei ca. 100° abzudestilliren und den Rückstand direct für die weiteren Condensationen zu verwenden. Auch versuchten wir die Methylsalicylsäure in Benzol zu lösen, durch Hinzugabe von Phosphorpentachlorid das Chlorid darzustellen und dieses direct mit Aluminiumchlorid in Oxybenzophenon überzuführen, jedoch lieferte diese Methode weniger befriedigende Ausbeuten.

Das aus 20 g Methyläthersalicylsäure dargestellte rohe Chlorid wurde in 100 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und in der Kälte mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die Salzsäureentwicklung

<sup>1)</sup> Thèse, Genève 1897.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 824 [1896]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 158 [1895].

nachgelassen hatte, wurde während 1½ Stunden auf dem Wasserbade zur Beendigung der Reaction erwärmt. Hierauf wurde durch Hinzugabe von Eiswasser und wenig verdünnter Salzsäure die Aluminiumdoppelverbindung zersetzt und die schwach gelb gefärbte Benzollösung, nach dem Abtrennen von der wässrigen Flüssigkeit, zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Nach dem Abdestilliren des Benzols aus der getrockneten Lösung, hinterbleiben 20 g eines gelben, in Alkali völlig löslichen Oeles, das entweder durch Rectification im luftleeren Raum oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt werden kann. Die letztere Methode ist etwas langsamer, liefert aber sofort ein völlig reines Product. (Ausbeute 17 g.)

Wir haben auch versucht, aus der Aethyläthersalicylsäure, nach der soeben beschriebenen Reaction, das Oxybenzophenon darzustellen. Jedoch erhielten wir aus 8 g Säure nur 4 g Oxybenzophenon, während 5 g Salicylsäure gebildet wurden.

Das nach diesen Methoden gewonnene *o*-Oxybenzophenon ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, wird dagegen von Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht aufgenommen. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form schöner, dicker Krystalle, die scharf bei 39° schmelzen und einen schwachen, an faulende Aepfel erinnernden Geruch besitzen. Verdünnte Natronlauge löst mit gelber Farbe.



Das Oxyphenyltolylketon wurde, genau nach der bei dem Oxybenzophenon angegebenen Methode, aus dem rohen Chlorid der Methyläthersalicylsäure (20 g), 80 ccm reinem Toluol und 20 g Aluminiumchlorid dargestellt. (Ausbeute 18 g.) Der nach dem Abdestilliren des Toluols hinterbleibende Rückstand erstarrte gewöhnlich zu einem Krystallkuchen, den man nur mit etwas Ligroin anzuwaschen brauchte, um fast reines Keton zu erhalten. Für die Analyse wurde ein Theil aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei wir sehr schöne, grosse Krystalle erhielten, die bei 61.5° schmelzen, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und sehr wenig in Wasser löslich sind. Dieselben lösen sich ferner in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe auf; überschüssige Lauge fällt das gelbgefärbte Natriumsalz aus.

0.1304 g Subst.: 0.3789 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 79.26, » 5.90.

Wie zu erwarten, leitet sich vorstehendes Keton vom *p*-Tolylphenylketon ab, denn bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkali-

scher Lösung erhielten wir nur Terephtalsäure, die durch ihre Eigenschaften und den Schmelzpunkt ihres Methyläthers (140°) noch näher charakterisirt wurde.

Das Bromderivat bildet sich leicht durch Auflösen des Oxytolylketons in Chloroform und Hinzugabe der mit Chloroform verdünnten nöthigen Menge Broms. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine gelbe Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schön gelbe Krystalle lieferte, die bei 132.5° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, leicht aber von Alkohol und Benzol aufgenommen werden.

0.2053 g Sbst.: 0.2080 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$ . Ber. Br 43.24. Gef. Br 43.12.

Das Benzoylderivat, durch Schütteln der alkalischen Lösung des Ketons mit der berechneten Menge Benzoylchlorid dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Krystalle, die bei 80° schmelzen.

0.1647 g Sbst.: 0.4829 g  $CO_2$ , 0.0759 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{16}O_3$ . Ber. C 79.75, H 5.12.

Gef. » 79.97, » 5.09.

Das Phenylhydrazon wurde durch Verschmelzen gleicher Theile Oxyphenyltolylketon und Phenylhydrazin bei ungefähr 160° bereitet. Zu seiner Reinigung wurde es erst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 145° schmelzen.

0.1931 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 732 mm).

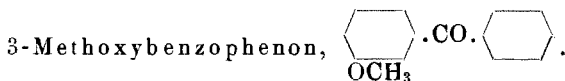
$C_{20}H_{18}N_2O$ . Ber. N 9.27. Gef. N 8.88.

Zur Darstellung des Oxims wurden 2 g Keton in verdünnter Natronlauge gelöst und 1.5 g salzsaures Hydroxylamin hinzugefügt. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt und das gebildete Oxim mit Kohlensäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir weisse Krystalle, die bei 175° schmelzen.

0.1561 g Sbst.: 0.4245 g  $CO_2$ , 0.0835 g  $H_2O$ . — 0.1502 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 533 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ . Ber. C 74.01, H 5.73, N 6.16.

Gef. » 74.16, » 5.95, » 6.04.



Das als Ausgangsmaterial nöthige Chlorid der *m*-Methoxybenzoësäure wurde aus 17 g Säure und 23 g Phosphorpentachlorid dargestellt. Es siedet bei 242—243° (733 mm) ohne Zersetzung.

0.7308 g Sbst.: 0.6137 g AgCl.

$C_8H_7O_2Cl$ . Ber. Cl 20.85. Gef. Cl 20.76.

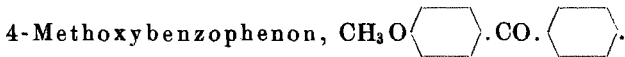
Durch Condensation des vorstehenden Chlorides mit Benzol und Aluminiumchlorid erhielten wir ausschliesslich 3-Methoxybenzophenon. Dasselbe wurde durch Destillation gereinigt. Es siedet bei 342—343° (730 mm) und bildet eine gelbe ölige Flüssigkeit, die langsam zu grossen, weissen, bei 37° schmelzenden Krystallen erstarrt. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0.1607 g Sbst.: 0.4628 g  $CO_2$ , 0.0816 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{12}O_2$ . Ber. C 79.24, H 5.6.

Gef. » 78.56, » 5.6.

Durch Verseifung des Methoxybenzophenons mit Bromwassersäure erhielten wir das *m*-Oxybenzophenon, das durch Krystallisation des stark verharzten Reactionsproductes aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Dasselbe schmilzt bei 116° und erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit der von Smith<sup>1)</sup> bereits dargestellten Verbindung.



Auch die Ueberführung des Chlorides der Anissäure in das entsprechende Keton gelingt ziemlich glatt.

Das Chlorid der *p*-Methoxybenzoësäure siedet, entgegen den Angaben von Cahours<sup>2)</sup>, unter äusserst schwacher Zersetzung bei 262—263°.

0.3779 g Sbst.: 0.3165 g AgCl.

$C_8H_7O_2Cl$ . Ber. Cl 20.85. Gef. Cl 20.71.

Das durch Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid daraus dargestellte 4-Methoxybenzophenon schmilzt bei 61°, siedet bei 354—355° (729 mm) und besitzt im Uebrigen die von Gattermann<sup>3)</sup> angegebenen Eigenschaften.

Genf, Juli 1902. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4044 [1891].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 70, 47.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1204 [1890].