

rothviolet, werden aber beim Verdünnen rosaroth und fluoresciren dabei (besonders das Ammoniumsalz) ausserordentlich stark.

Das Resorcinanthrachinon und sein zuletzt beschriebenes Bromirungsproduct besitzen die Eigenschaften eines Farbstoffes. Das Bromproduct giebt auf Wolle und Seide eine matte, rosaroth Färbung und verbindet sich auch mit oxydischen Beizen; das Thonerdelack ist rosaroth, das Chromoxydlack violetroth. Allerdings ist das Färbevermögen der Substanz sehr gering.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Laboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau.

357. W. Scharwin und Schorigin: Ueber Oxime der unsymmetrischen Ketone mit zwei gleichnamigen Kernen.

(Eingegangen am 13. Juni 1903.)

Bekanntlich hat Victor Meyer viele symmetrische, aromatische Ketone dargestellt, um zu zeigen, dass ihre Oxime nur in einer Form existiren können. Andererseits hat man bei unsymmetrischen, aromatischen Ketonen stets zwei isomere Oxime gefunden. Alle letzterwähnte Ketone haben aber immer die in der Verbindung mit der Carbonylgruppe stehenden Radicale von ungleichem Radicalgewicht gehabt, mit alleiniger Ausnahme des 2.4'-Dibrombenzophenons, dessen Oxim nur in einer Form (vom Schmp. 140—142°) beschrieben wurde¹⁾. Deswegen schien uns der Versuch berechtigt, die unsymmetrischen Ketone mit gleichnamigen Kernen auf Isomerie ihrer Oxime zu prüfen. Dabei bot sich auch die Gelegenheit, die noch unbekanntenen einfachen Homologa des Benzophenons kennen zu lernen. Wir haben nämlich 2.4'- sowie 3.4'-Dimethylbenzophenone (*o*, *p*- sowie *m*, *p*-Ditolylketone) dargestellt. Bei dem Ersten konnten wir nur ein Oxim isoliren, was seinen Grund lediglich in der ausserordentlichen Labilität der anderen Form zu haben scheint, wie dies auch früher bei einigen orthosubstituirten Benzophenonen gefunden wurde²⁾. Für die Richtigkeit der letzteren Vermuthung spricht wohl auch die Thatsache, dass das andere 3.4'-Dimethylbenzophenon zwei wohlcharakterisirte, isomere Oxime gegeben hat.

2.4'-Dimethylbenzophenon

wurde in der üblichen Weise nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellt. 40 g Toluol und 40 g *o*-Toluylsäurechlorid löst man

¹⁾ A. Heidenreich, diese Berichte 27, 1453 [1894].

²⁾ A. W. Smith, diese Berichte 24, 4025 [1891].

in 150 ccm Schwefelkohlenstoff und giebt dazu allmählich etwa 40 g Aluminiumchlorid. Man lässt dann das Gemisch zwei Tage stehen. Das rohe Keton stellt eine rothbraune Flüssigkeit dar, die durch mehrmalige Destillation unter vermindertem Druck (bei 12 mm) gereinigt wurde.

Das reine 2,4'-Dimethylbenzophenon ist flüssig und wird bei -20° noch nicht fest; es ist schwach gelblich gefärbt, besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch und siedet unter 12 mm Druck bei 175° . Beim Atmosphärendruck geht es bei $316-318^{\circ}$ über, färbt sich aber dabei stark gelb. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, sein spec. Gewicht ist 1.074 (bei 19°).

0.2779 g Sbst.: 0.8748 g CO_2 , 0.1687 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 85.67, S 6.71.

Gef. » 85.85, » 6.79.

2,4'-Dimethylbenzophenoxim.

Das beschriebene Keton oximirt sich sehr langsam. Am besten lässt man das Gemisch aus 25 g Keton mit 13 g Hydroxylaminchlorhydrat und 25 g Natriumhydroxyd in wässrig-alkoholischer Lösung etwa einen Monat stehen. Das rohe Oxim wurde aus Alkohol umkrystallisirt und einer fractionirten Fällung aus Essigsäure unterworfen. Obgleich wir es auf etwa fünfzig Fractionen zerlegt haben, konnten wir nur ein Isomeres vom Schmp. 122° isoliren.

Das andere Isomere ist wahrscheinlich ausserordentlich labil und wurde, wie man es schon früher bei ähnlich constituirten Oximen beobachtet hat, schon durch die von uns zur Trennung angewandte Essigsäure in die beständigeere Form umgewandelt. Das Oxim krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln.

0.2126 g Sbst.: 12.2 ccm N (19.5° , 728 mm).

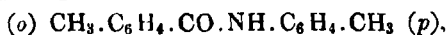
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$. Ber. N 6.24. Gef. N 6.26.

Beim monatelangen Aufbewahren wird das Oxim in der schon früher für einige Oxime auch von Einem von uns beobachteten Weise zersetzt¹⁾. Zuerst färben sich die farblosen Nadeln des Oxims an einzelnen Stellen gelb, und dann wandelt sich allmählich die ganze Masse der Substanz in eine rothbraune Flüssigkeit um; dabei lässt sich auch der Geruch nach Stickstoffdioxyd bemerken. Die entstandene Flüssigkeit haben wir der Destillation unterworfen. Anfangs schäumt die Flüssigkeit von dem entweichenden Stickstoffdioxyd stark auf, dann destillirt das unveränderte Keton ab. Augenscheinlich findet bei dieser Zersetzung des Oxims eine Oxydation statt.

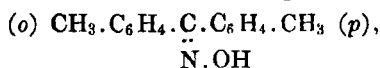
¹⁾ W. Scharwin, diese Berichte 35, 2514 [1902].

Bei der Beckmann'schen Umlagerung giebt das Oxim einen Körper, der bei 144° schmilzt, leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Alkalien löslich ist. — Diese Substanz wurde durch dreistündiges Kochen mit 50-procentiger Schwefelsäure verseift und lieferte dabei eine Säure, die bei 102° schmolz und sich als identisch mit der *o*-Toluylsäure erwies, und das bei 44—45° schmelzende *p*-Toluidin.

Das Umlagerungsproduct ist demnach *o*-Toluylsäure-*p*-toluidid,



was die Structur des Ketons und die Configuration des Oxims,



bestimmt.

3,4'-Dimethylbenzophenon

ist seinen äusseren Merkmalen nach, ungleich dem oben beschriebenen Keton, ein vollständiges Analogon des Benzophenons. Man stellt es sehr leicht mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction aus *m*-Toluylsäurechlorid und Toluol dar und reinigt es nach zweimaligem Destilliren unter Atmosphärendruck durch Krystallisation aus Alkohol.

Das 3,4'-Dimethylbenzophenon krystallisirt aus Alkohol ausserordentlich leicht in schönen, grossen, durchsichtigen Prismen, schmilzt bei 82° und siedet bei 328—330° (es geht dabei vollkommen farblos über). Das 3,4'-Dimethylbenzophenon besitzt einen benzophenonähnlichen Geruch und löst sich leicht in Aether und heissem Alkohol.

0.2551 g Sbst.: 0.8001 g CO₂, 0.1531 g H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.67, H 6.71.

Gef. » 85.54, » 6.71.

In der üblichen Weise in der Kälte oximirt, giebt das Keton ein Product, welches durch fractionirte Fällung aus Alkohol in zwei verschiedene isomere Oxime zerlegt werden konnte.

Die beiden

3,4'-Dimethylbenzophenonoxime

krystallisiren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln.

Das erste Oxim schmilzt bei 143°.

0.3468 g Sbst.: 19.5 ccm N (22.5°, 746 mm).

C₁₅H₁₅NO. Ber. N 6.24. Gef. N 6.20.

Das zweite Oxim schmilzt bei 118—119°; es löst sich leichter in Alkohol.

0.3459 g Sbst.: 19.6 ccm N (22°, 746 mm).

C₁₅H₁₅NO. Ber. N 6.24. Gef. N 6.20.

Laboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau.