

dem festen-Einspannen die Seiten auf einander abdrucken würden. Der Vorstand beschließt daher, daß von dieser Änderung Abstand zu nehmen sei.

13. Der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat die Hofmannhaus-Gesellschaft unter dem 2. Januar mitgeteilt, daß die »Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie« beabsichtigt, am 1. Oktober 1908 die bisher im Hofmannhause bewohnten Räume aufzugeben (vergl. diese Berichte **39**, 4452 [1906]). Hieran ist die Anfrage geknüpft, ob die Deutsche Chemische Gesellschaft diese Räume für ihre eigenen Zwecke beansprucht.

Der Vorstand erwählt zur Vorberatung über die Frage der zukünftigen Verwendung der im Hofmannhause frei werden den Räumlichkeiten eine Kommission, bestehend aus den HHrn. W. Nernst, E. Fischer, A. Pinner, R. Pschorr, W. Will und P. Jacobson.

Der Vorsitzende:
W. Nernst.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mitteilungen.

30. J. Herzig und Br. Hofmann: Über das 2.5-Dioxybenzophenon.

(Eingegangen am 4. Januar 1908.)

Einzelne Angaben über das 2.5-Dimethoxybenzophenon, welche in der Arbeit von Kauffmann¹⁾ enthalten sind, haben uns zu einer Überprüfung veranlaßt.

Daß diese Verbindung nicht gelb, sondern weiß ist, hat schon Hantzsch²⁾ nachgewiesen. Wiederholt von uns dargestelltes 2.5-Dimethoxybenzophenon erwies sich immer, auch ohne Behandlung mit Tierkohle, als rein weiß und besaß den Schmelzpunkt von 50—52°.

Eine weitere Beobachtung bezieht sich auf die Verseifbarkeit mit Jodwasserstoffsäure. Sie soll nach Kauffmann nur bis zum Monomethyläther des Dioxybenzophenons gehen. Wie folgende Methoxyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. **344**, 30.

²⁾ Diese Berichte **39**, 3096 [1906].

bestimmung mit Vakuum trockner Substanz zeigt, trifft diese Angabe nicht zu:

0.1326 g Sbst.: 0.2573 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{13}H_9O(OCH_3)_2$. Ber. OCH_3 25.62. Gef. OCH_3 25.58.

Auch bei der präparativen Behandlung kann man beide Gruppen verseifen und so zum 2.5-Dioxy-benzophenon gelangen, was Kauffmann und Grombach nicht gelingen wollte. Allerdings muß man die sechsfache Menge Jodwasserstoffsäure anwenden und solange kochen, bis sich kein Jodmethyl mehr bildet. Als wir die dreifache Menge angewendet hatten, war in einem Zeitpunkt, wo kein Jodmethyl wahrgenommen werden konnte, wesentlich nur Monoäther entstanden.

Bei gut geleiteter Operation scheidet sich das 2.5-Dioxybenzophenon beim Verdünnen krystallinisch aus. Aus Benzol umkrystallisiert, zeigt es den konstanten Schmelzpunkt von $122-124^\circ$ [Klinger und Standke¹⁾ 125°] und fällt in Form feiner, gelber Nadeln aus. Diese ließen sich in keiner Weise entfärben und lieferten, bei 100° getrocknet, folgende analytischen Werte.

0.2027 g Sbst.: 0.5420 g CO_2 , 0.0847 g H_2O .

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.89, H 4.67.

Gef. > 72.92, > 4.64.

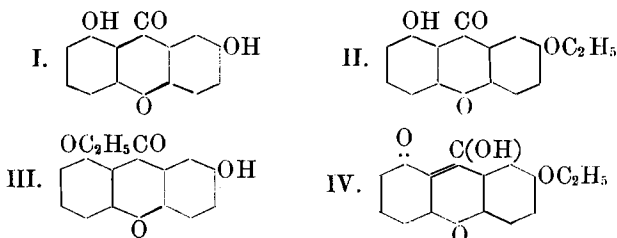
Die Methoxybestimmung ergab ein negatives Resultat. Mit Kali und Dimethylsulfat wurde das 2.5-Dimethoxybenzophenon erhalten. Schmelzpunkt $50-52^\circ$, Mischschmelzpunkt $50-51^\circ$.

Durch partielle Verseifung des 2.5-Dimethoxybenzophenons haben Kauffmann und Grombach einen Monomethyläther des 2.5-Dioxybenzophenons erhalten. Derselbe ist gelb, und es wird ihm die Stellung 2-Methoxy-5-oxybenzophenon zugeschrieben. Hier liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Bei den Xanthon-, Flavon- und Flavonolderivaten nimmt die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe eine Ausnahmestellung ein (Kostanecki-Dreher). Sie ist schwer alkylierbar, und die bis auf die orthoständige Hydroxylgruppe alkylierten Derivate sind farbig und mehr oder weniger in Alkalien unlöslich. In einem Falle, Euxanthon (I), ist es Herzig²⁾ gelungen, die beiden isomeren Monoäthyläther darzustellen, einen gelben, in Alkalien schwer löslichen (II), und einen weißen, in Alkalien leicht und farblos löslichen (III). Bei den Methyläthern liegen die Verhältnisse ganz gleich. (Graebe und Aders³⁾).

¹⁾ Diese Berichte **24**, 1343 [1891]. ²⁾ Monatsh. f. Chem. **12**, 101 [1891].

³⁾ Ann. d. Chem. **318**, 365.

Man kann die Funktion der Hydroxylgruppe nur auf die Stellung zurückführen oder an eine chinoidartige Umlagerung denken, etwa nach (IV). Zu letzterer Ansicht hat sich Herzig¹⁾ wiederholt bekannt.



Der Charakter als farbige Verbindung scheint durch die freie orthoständige Hydroxylgruppe bedingt zu sein²⁾. Die Tatsachen, welche bisher namentlich beim Trioxybenzophenon von Graebe und Eichengrün³⁾ gefunden wurden, berechtigen unserer Ansicht nach zu dem Schlusse, daß die Regel von Kostanecki-Dreher, allerdings in abgeschwächter Form, auch für die Benzophenonderivate Geltung besitzt.

Was nun den von Kauffmann beschriebenen Monomethyläther betrifft, so können wir nur eine kleine Differenz im Schmelzpunkt erwähnen, 82—85° statt 78°. Trotz wiederholter Versuche ist uns eine Entfärbung desselben nicht gelungen. Ist nun die Substanz in der Tat farbig, dann halten wir die Stellung 2-Oxy-5-methoxybenzophenon für die wahrscheinlichere und dies um so mehr, als die Verbindung tatsächlich auch in Alkalien schwer löslich ist. Eine alkoholische, mit mehr als zwei Mol. Kali versetzte Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser, und beim Ausäthern läßt sich ein großer Teil der Verbindung der Suspension entziehen. Mit dieser Stellung stimmt weiterhin unsere Beobachtung überein, daß der Äther entsprechend der stärkeren Acidität der Hydroxylgruppe in 5 auch beim Behandeln des 2.5-Dioxybenzophenons mit überschüssigem Diazomethan entsteht.

Mit Bezug auf die Verseifbarkeit sei bemerkt, daß auch diese Verbindung nach Zeisel tadellose Werte liefert.

0.2265 g Sbst.: 0.2321 g AgJ.

$C_{13}H_9O(OH)(OCH_3)$. Ber. OCH_3 13.59. Gef. OCH_3 13.51.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich in der Richtung der Herstellung des isomeren weißen Monoäthers.

Wien. I. Chem. Univ.-Laboratorium.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **12**, 161 [1891]; **13**, 411 [1892]; **16**, 906 [1895].

²⁾ Allerdings gibt es auch farblose Verbindungen dieser Reihe mit orthoständiger Hydroxylgruppe, wie z. B. das Morin.

³⁾ Ann. d. Chem. **269**, 295.