

hieran nichts. Sehr gute Resultate wurden dagegen erzielt, als wir Phosphorpentachlorid als Chlorierungsmittel verwendeten. Wir lösten 4 g des 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinols in 20 g Chloroform, gaben unter Kühlung 8 g Pentachlorid hinzu, kochten das rote Reaktionsgemisch kurze Zeit, destillierten das Chloroform ab und zersetzten den Rückstand mit Eiswasser. Die sich ausscheidende hellgelbe Masse wurde zur Entfernung von Säure mit Ammoniak gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 3,4 g. Die Substanz bildet farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 182°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe und ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin.

0.1967 g Sbst.: 0.0791 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_3Cl$. Ber. Cl 10.00. Gef. Cl 9.95.

2 g Carbinol und 60 g alkoholische Salzsäure. Die Reduktion verlief ebenso wie beim Bromderivat. Das Produkt krystallisierte beim Erkalten der entfärbten Lösung und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das 2,4-Dimethoxy-5-chlor-triphenylmethan wird so in Form farbloser, tafelförmiger Krystalle erhalten, die bei 159° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

0.1600 g Sbst.: 0.0672 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.39.

2 g Carbinol und 30 g Ameisensäure. Verlauf wie beim Bromderivat. Das Produkt krystallisiert beim Abkühlen aus und schmilzt nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 159°.

Das 2,4-Dimethoxy-5-chlor-triphenyl-methan kann auch aus dem 2,4-Dimethoxy-triphenylmethan gewonnen werden, und zwar durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Chloroformlösung dieses Methans. Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate verhalten sich ganz gleich.

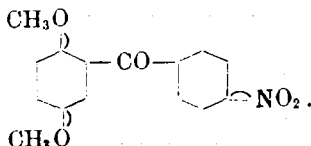
Stuttgart. Technische Hochschule.

100. Hugo Kauffmann und Albrecht de Pay: Über das *p*-Nitro-2,5-dimethoxy-benzophenon.

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Um den Valenzausgleich beim Benzophenon und seinen Derivaten zu studieren, haben wir eine größere Reihe von substituierten Methoxy-benzophenonen hergestellt. Die erste von uns in Angriff genommene Substanz war das *p*-Nitro-2,5-dimethoxy-benzophenon, das wir aus *p*-Nitro-benzoylchlorid und Hydrochinon-dimethyläther gewannen, und das nach verschiedenen Richtungen besonderes

Interesse beansprucht. Die Verbindung zeigt, obgleich sie konstitutiv unveränderlich ist, intensiv gelbe Farbe und ist ein neuer, schöner Beweis dafür, daß die gelbe Farbe von Nitrokörpern auch ohne Umlagerung zustande kommen kann. Da sowohl *p*-Nitrobenzophenon, wie 2,5-Dimethoxybenzophenon farblos sind, so ist nach der Auxochromtheorie anzunehmen, daß in unserer Verbindung Auxochrom und Chromophor im Valenzausgleich stehen, wie folgende Formel es angibt:



Wir haben verschiedene besondere Eigentümlichkeiten an unserem Keton beobachtet. Obgleich das 2,5-Dimethoxybenzophenon leicht mit Phosphorpentachlorid ein Ketonchlorid bildet, setzt sich unser Keton damit nicht um. Die Oximierung bot anfänglich gewisse Schwierigkeiten, die sich aber alle behoben, als wir hierbei Alkalien vermieden und in Gegenwart von Natriumacetat arbeiteten. Es entstehen dann 2 Oxime, die man leicht in reinem Zustand herstellen kann und von denen jedes, wie zu erwarten, sein eigenes Benzoat liefert.

Auffällig ist das Verhalten des Phenylhydrazons. Die Umsetzung des Ketons mit Phenylhydrazin vollzieht sich in Eisessiglösung sehr leicht, und man erhält das Hydrazon zunächst in 2 Formen, die beide rot sind. Die eine schmilzt bei 165°, die andere bei 145°. Man könnte geneigt sein, diese beiden Formen als die den Oximen analogen Isomeren aufzufassen. Dieser Auffassung erwachsen aber dadurch Schwierigkeiten, daß es gelingt, noch eine dritte Modifikation herzustellen¹⁾. Denn beide Formen gehen beim Schmel-

¹⁾ Diese und eine Reihe anderer Tatsachen führen mich zur Vermutung, daß die üblichen Vorstellungen über geometrische Isomerie nicht ganz zutreffend sind. Die geometrische Isomerie läßt sich auf Grund der Teilbarkeit der Valenz noch in ganz anderer Weise erklären als durch die Annahme einer durch die Doppelbindung festgelegten Ebene. Die Fixierung der *cis*- und *trans*- oder *syn*- und *anti*-Formen kann nämlich auch dadurch geschehen, daß die verschiedenen Atome oder Gruppen, welche an die Doppelbindung gekettet sind, verfügbare Valenzreste gegenseitig ausgleichen, daß also z. B. bei den Oximen Valenzlinien, die vom Hydroxyl auslaufen, auf den mit der Gruppe C:N.OH verbundenen Resten endigen. Diese Valenzlinien haben ihren Ausgangspunkt im Sauerstoff und nicht im Wasserstoff des Hydroxyls, denn letzterer kann etwa durch Benzoyl oder ein Metallatom substituiert werden, ohne daß die Isomerie verschwindet.

H. Kauffmann.

zen in einen neuen, roten Körper über, dessen Schmelzpunkt bei 81° liegt. Dieser Körper kann nach Belieben in die eine oder andere ursprüngliche Form zurückverwandelt werden. Bei längerem Erhitzen auf 100° verwandelt er sich in die bei 165° schmelzende Modifikation, beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die bei 145° schmelzende. Daraus ergibt sich, daß das Hydrazon in drei in einander beliebig umwandelbaren Formen auftritt. Diese Tatsache ist mit der üblichen stereochemischen Vorstellung schwer in Einklang zu bringen. Man könnte wohl annehmen, daß nur zwei der Formen geometrisch Isomere darstellen, und daß die dritte nur eine polymorphe Modifikation einer der beiden anderen sei. Diese Annahme scheint aber willkürlich, da sich die drei Modifikationen so leicht in einander überführen lassen, und man durchaus nicht angeben kann, welche von ihnen gerade die polymorphe sein soll.

p-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon.

In eine Lösung von 50 g *p*-Nitrobenzoylchlorid, 50 g Hydrochinon-dimethyläther und 50 g Schwefelkohlenstoff werden unter Kühlung mit fließendem Wasser allmählich 50 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Nach kurzer Zeit beginnt eine lebhaftere Chlorwasserstoffentwicklung, und das Reaktionsgemisch geht allmählich in eine schwarze, zähe Masse über. Nach 10-stündigem Stehen wird mit Eiswasser zersetzt und das jetzt gelbbraun gefärbte Produkt mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt. Der braune Rückstand wird nach dem Abgießen der wäßrigen Flüssigkeit mit Sodalösung versetzt und aufs neue ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde mit Wasserdampf behandelt. Nach 4—5-maligem Wiederholen dieses Verfahrens wird der braune Körper, der immer noch viel Harze enthält, mehrmals mit wenig Benzol ausgekocht und der erhaltene gelbe Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 36 % der Theorie. Das so gereinigte Keton bildet gelbe, körnige Krystalle vom Schmp. 126° . Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Essigester, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Das Keton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser mit gelber Farbe wieder aus. Das Keton zeigt also Halochromie. Die Substanz verbrennt bei der Analyse sehr schwer.

0.2129 g Sbst.: 0.4875 g CO_2 , 0.0866 g H_2O . — 0.2243 g Sbst.: 9.8 ccm N (21° , 740 mm).

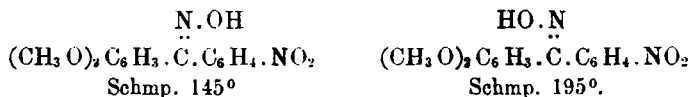
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 62.70, H 4.53, N 4.87.

Gef. » 62.45, » 4.56, » 4.82.

Oxim. 5 g Keton, 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 8 g Natriumacetat werden in einer Reibschale verrieben und mit 75 ccm Alkohol $2\frac{1}{2}$ Stunden

am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfangs intensiv gelbe Lösung wird dabei immer heller. Nach 2-stündigem Stehen in der Kälte wird vom entstandenen Niederschlag, der aus Kochsalz und einem gelben, körnigen Körper besteht, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der gelbe Körper hat den Schmp. 190°. Das Filtrat wird mit viel Wasser verdünnt, die gelbe Ausscheidung, bestehend aus dem isomeren Oxim, Schmp. 137°, filtriert und getrocknet.

Das hochschmelzende Oxim wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vollends gereinigt und zeigt dann den Schmp. 195°. Es ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Das niedrighschmelzende Oxim wird zunächst in Krystallen vom Schmp. 137° erhalten. Man bekommt es in reinem Zustande durch Umlagerung des hochschmelzenden, und zwar durch längeres Kochen der Lösung in Toluol. Es schmilzt bei 145° und ist in den oben aufgeführten Lösungsmitteln leichter löslich als das hochschmelzende. Beide Oxime lösen sich in Alkali mit gelber Farbe. Das niedrighschmelzende löst sich aber leichter und ist daher als das stärker saure anzusehen. Man kann vermuten, daß bei ihm aus diesem Grunde OH- und NO₂-Gruppe einander räumlich näher stehen, als beim anderen, daß ihm also die erste der beiden nachfolgenden Formeln entspricht:



Direkte Versuche zur Konfigurationsbestimmung führten bis jetzt nur zu harzigen Produkten und ergaben noch kein bestimmtes Resultat.

Oxim, Schmp. 145°.

0.2024 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.2167 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 741 mm).

C₁₃H₁₄O₅N₂. Ber. C 59.60, H 4.63, N 9.27.
Gef. » 59.31, » 4.95, » 9.45.

Oxim, Schmp. 195°.

0.2239 g Sbst.: 0.4901 g CO₂, 0.1003 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₅H₁₄O₅N₂. Ber. C 59.60, H 4.63, N 9.27.
Gef. » 59.72, » 5.20, » 9.52.

Benzoat des hochschmelzenden Oxims. 1 g Oxim, Schmp. 195°, wird in 10-prozentiger Natronlauge gelöst, mit 1.3 g Benzoylchlorid versetzt und in der Wärme geschüttelt. Das Benzoat scheidet sich sofort in dicken, gelben Knollen aus. Das filtrierte und aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet schöne, blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 150°. Ausbeute 1 g.

0.2146 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 731 mm).

C₂₂H₁₈O₆N₂. Ber. N 6.89. Gef. N 6.91.

Benzoat des niedrigschmelzenden Oxims. 1 g Oxim, Schmp. 145°, wird in 10-prozentiger Natronlauge gelöst und mit 1.3 g Benzoylchlorid in der Wärme geschüttelt. Das schwach gefärbte Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 158°. Das Benzoat ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ather und löst sich sehr leicht in Eisessig und Benzol.

0.2147 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{22}H_{18}O_6N_2$. Ber. N 6.89. Gef. N 6.92.

Phenylhydrazon des *p*-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenons.

Löst man 3 g Keton in 75 ccm Eisessig und versetzt die Lösung mit 1.5 g Phenylhydrazin, so scheiden sich im Laufe von 12 Stunden aus der allmählich sich rot färbenden Lösung große, rote Krystalle vom Schmp. 165° ab. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiteren 24–36 Stunden feinere, gelbrote Krystalle, die durch fraktionierte Krystallisation in 2 Körper zerlegt werden können. Der in Alkohol schwer lösliche, gelbrote Körper schmilzt bei 165°, der leicht lösliche, ziegelrote Körper hat den Schmp. 145°.

Bei Versuchen, diese beiden Modifikationen in einander umzuwandeln, bemerkten wir das Auftreten einer dritten Form. Diese entsteht sowohl aus dem hoch- wie aus dem niederschmelzenden Hydrazon durch Erhitzen bis zum Schmelzen. Die Schmelze erstarrt zu einem roten Körper vom Schmp. 81°. Diese neue Form läßt sich in die anderen zurückverwandeln. Sie geht in die hochschmelzende Modifikation durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad und in die niedrigschmelzende durch Krystallisieren aus Alkohol über. Um die bei 165° schmelzende Substanz in die bei 145° schmelzende zu verwandeln, arbeitet man zweckmäßig so, daß man sie in ein Reagenrohr bringt, dieses in ein 175° warmes Ölbad eintaucht und die Schmelze sofort aus Alkohol krystallisiert.

Hydrazon, Schmp. 165°.

0.2202 g Sbst.: 22.0 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 11.14. Gef. N 11.17.

Hydrazon, Schmp. 145°.

0.2033 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{21}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 11.14. Gef. N 10.90.

Die Arbeit wird fortgesetzt und auf die isomeren Benzophenonderivate ausgedehnt.