

die Halbverseifung des Neutralesters und die Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid dieselbe Estersäure<sup>1)</sup>. Die Annahme von Mumm und Hüneke, daß bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride die sterische Hinderung maßgebend sei, trifft daher nicht zu. Aber auch die von mir gegebene Regel führt in ihrem Fall nicht zu einem Konstitutionsbeweis für die zweite Estersäure. Denn über das Stärkeverhältnis der Carboxyle in einer stickstoffhaltigen Dicarbonsäure kann man wegen der Verwicklungen, die durch die Bildung von inneren Salzen usw. auftreten<sup>2)</sup>, in der Mehrzahl der Fälle und auch bei der Dimethyl-cinchomeronsäure nichts Zuverlässiges aussagen. Somit gestattet die Bildung aus dem Säureanhydrid keinen Schluß auf die Konstitution der hierbei entstehenden  $\gamma$ -Estersäure. Diese folgt vielmehr ausschließlich aus ihrer Verschiedenheit von der bei der Halbverseifung entstehenden Estersäure.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

**150. P. J. Montagne: Über Phenyl-Wanderungen<sup>3)</sup>.  
(13. Mitteilung über molekulare Umlagerungen<sup>4)</sup>.)**

[Mitteilung aus dem Labor. für Organische Chemie der Universität Leiden.]  
(Eingegangen am 7. Mai 1918.)

Mehrere Reihen von aromatischen Verbindungen erleiden unter bestimmten Einflüssen eine eigentümliche Umwandlung, wobei die Phenylgruppe von einer Stelle im Molekül zu einer andern wandert: Benzophenon-oxim verwandelt sich z. B. in Benzanilid. Bei dieser Umwandlung bieten sich zahlreiche Probleme dar; ich beabsichtige, hier nur eine dieser Fragen zu stellen und zu beantworten, nämlich: Ist diese Phenylgruppe nach der Wanderung mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden, als vor derselben, oder mit einem andern?

Im Jahre 1901 ist diese Frage von mir gestellt und in 2 Fällen auch beantwortet worden. Als Ergebnis der Untersuchungen ließ

<sup>1)</sup> Vergl. die Hemipinsäure, 3-Nitro-phthalsäure, Papaverinsäure, Nitrohemipinsäure.

<sup>2)</sup> Wegscheider, M. 16, 144 [1895]; 26, 1265 [1905]; 37, 235 [1916].

<sup>3)</sup> Ich beabsichtige, demnächst eine ausführlichere Mitteilung hierüber im Chem. Weekbl. zu veröffentlichen.

<sup>4)</sup> 1.—11. Mitteilung: Siehe R. 21—29 [1902—1910]; 12. Mitteilung B. 43, 2014 [1910]. — S. auch Koopal, R. 34, 115 [1915]; Meerburg, R. 28, 267 [1909].

sich feststellen: die Phenylgruppe ist vor wie nach der Umlagerung mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden.

Dieses Ergebnis nun war aus zwei Gründen von größter Wichtigkeit: 1. ergab sich daraus, daß in allen bis dahin untersuchten Fällen, wo man bei diesen Umlagerungen zur Deutung des Verlaufes der molekularen Umlagerung Zwischenprodukte annehmen möchte, eine solche Annahme im Widerspruch mit der oben gegebenen Regel steht und deshalb nicht aufrecht erhalten werden kann. Es bilden daher diese Untersuchungen gleichzeitig eine Stütze der Annahme, daß tatsächlich intramolekulare Atomwanderungen vorkommen;

2. ermöglicht dasselbe die Konstitutionsbestimmungen einiger Verbindungen, welche auf anderem Wege nicht möglich war oder große Schwierigkeiten verursachte.

Bevor ich genannte Untersuchungen begann, lagen bereits einige andere Arbeiten in dieser Richtung vor; ihr Ausgangspunkt war jedoch nicht einwandfrei.

So hatten schon Beckmann und Wegerhoff<sup>1)</sup> sich die Frage vorgelegt, ob der Benzolkern, welcher bei der Umlagerung der Benzophenon-oxime in Benzanilid von der CO-Gruppe nach dem Stickstoff wandert, mit dem gleichen Kohlenstoffatom an den Stickstoff gebunden wird, mit welchem derselbe zuerst an die CO-Gruppe gebunden war. Sie haben jedoch an den dazu in Angriff genommenen Beispielen diese Frage nicht lösen können. Goldschmidt<sup>2)</sup> hat später diese Lösung zu finden geglaubt in der Umlagerung des 4.4'-Dimethylbenzophenon-oxims (aus *p*-Toluylchlorid und Toluol). Er fand dabei, daß nach der Umlagerung und Spaltung *p*-Toluylsäure und *p*-Toluidin entstanden seien. Er folgerte daraus, daß also die Phenylgruppe vor wie nach der Wanderung mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden sei. Dieser Beweis ist jedoch nicht zwingend, denn in dem Ausgangsprodukt war wohl die Stellung der einen Methylgruppe, aber keineswegs die der zweiten Methylgruppe festgestellt worden.

Dittrich<sup>3)</sup> denkt sich die Sache gerade umgekehrt. Er stellte das Dichlor-benzophenon dar aus *p*-Chlor-benzoylchlorid und Chlorbenzol; zur Bestimmung der Stellung des zweiten Chloratoms bereitete er daraus ein Oxim, lagerte dasselbe um und spaltete es. Da hierbei die Spaltungsprodukte *p*-Chlor-benzoesäure und *p*-Chlor-anilin auftreten, zieht er den Schluß, daß beide Chloratome in der *para*-Stellung stehen. Auch diese Annahme ist nicht gerechtfertigt, weil dabei offenbar ohne weiteres angenommen wird, daß die Phenylgruppe vor

<sup>1)</sup> B. 23, 2746 [1890].      <sup>2)</sup> B. 23, 2746 [1890].

<sup>3)</sup> A. 264, 176 [1891].

und nach der Wanderung mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden ist, welches sich ohne Beweis natürlich nicht annehmen läßt.

Hoffmann<sup>1)</sup> begeht denselben Irrtum: Er hat durch Bromierung des Benzophenons ein Dibrom-benzophenon erhalten; hieraus bereitet er das Oxim, lagert es um, spaltet es und erhält *m*-Brom-benzoessäure und *m*-Brom-anilin. Er meint danach als Struktur *symm. m*-Dibrom-benzophenon annehmen zu dürfen. Also auch hier die falsche Folgerung, und zwar obschon Wegerhoff<sup>2)</sup> bereits einige Jahre früher seine mahrende Stimme hatte vernehmen lassen:

»Ich will noch auf einen Umstand aufmerksam machen, der allgemein bei der Umlagerung aromatischer oder gemischter Ketoxime, die in den Benzolkernen substituiert sind, hervortreten kann. Es erscheint nämlich nicht unmöglich, daß die Bindung des an den Stickstoff gewanderten Radikals in einer anderen Stellung zum Substituenten erfolgt, als welche dieser vorher im ursprünglichen Oxim, dem Carbonyl-Kohlenstoff gegenüber, inne hatte. Wenn ein solcher Fall auch nicht oft — nur bei Anwesenheit bestimmter substituierender Gruppen — eintreten wird, so verdient er doch Berücksichtigung. Ganz besonders muß der erörterte Punkt in Betracht gezogen werden, wenn man mit Hilfe der in Rede stehenden Umlagerungen auf die Konstitution der den Oximen zugrunde liegenden Ketone einen Schluß ziehen will.«

Diese Ansichten sind jedoch augenscheinlich niemals sonderlich beachtet worden und sind so ziemlich in Vergessenheit geraten. Merkwürdigerweise gebraucht Wegerhoff sogleich nach seiner Mahnung selber die Beckmannsche Umlagerung zur Konstitutionsbestimmung eines von ihm bereiteten Benzophenon-Derivates, ohne sich zu fragen, welche Atome und Gruppen wohl dieses abweichende Verhalten verursachen könnten.

Zur Lösung der Frage, ob Zwischenprodukte bei der Wanderung der Phenylgruppe anzunehmen seien oder nicht, sind diese Anschauungen, bevor ich meine Untersuchungen anfang, meines Wissens niemals benutzt worden<sup>3)</sup>.

Es war nun an erster Stelle notwendig, bei Verbindungen, deren Konstitution unzweifelbar festgestellt worden war, eine Phenylwanderung hervorzurufen und die Konstitution des Umlagerungsproduktes

<sup>1)</sup> A. 264, 161 [1891].

<sup>2)</sup> A. 252, 4 [1889].

<sup>3)</sup> Ich habe die oben genannten Anschauungen in meinen ersten Publikationen nicht erwähnen können, da ich dieselben erst lange Zeit nach Anfang und Beendigung meiner ersten Untersuchungen in der Literatur gefunden habe.

zu bestimmen, um mit Sicherheit festzustellen, ob die Phenylgruppe vor der Wanderung und nach derselben mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden sei oder nicht, und aus dem Ergebnis zu schließen, ob sich daraus eine allgemeine Regel würde ableiten lassen. Diese Untersuchung ist durch mich und später auch durch andere an verschiedenen Klassen von Verbindungen ausgeführt worden; aus den Ergebnissen läßt sich folgende Phenylwanderungsregel ableiten:

Wenn eine intramolekulare Wanderung der Phenylgruppe stattfindet, so stehen die Substituenten vor und nach dieser Wanderung in der gleichen Stellung.

Oder:

Wenn eine intramolekulare Wanderung der Phenylgruppe stattfindet, so ist dieselbe stets vor der Wanderung wie nach derselben mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden.

Aus folgenden Fällen läßt sich diese Regel folgern:

- 4.4'-Dichlor-benzil  $\rightarrow$  4.4'-Dichlor-benzilsäure<sup>1)</sup>;  
 4.4'-Dichlor-hydrobenzoin  $\rightarrow$  4.4'-Dichlor-diphenyl-acetaldehyd<sup>2)</sup>;  
 4-Methoxy-styrol-jodhydrin  $\rightarrow$  4-Methoxy-phenyl-acetaldehyd<sup>3)</sup>;  
*p*-, *m*- und *o*-Nitro benzobromamid  $\rightarrow$  *p*-, *m*- und *o*-Nitro-anilin<sup>4)</sup>;  
 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakon  $\rightarrow$  4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakolin<sup>5)</sup>;  
 4.4'-Dichlor-benzophenon-oxim  $\rightarrow$  4-Chlor-benz-(4'-chlor-anilid<sup>6)</sup>;  
 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakolin  $\rightarrow$  Tetra-(4-chlor-phenyl)-äthan<sup>7)</sup>;  
 $\alpha$ -4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakolin  $\rightarrow$   $\beta$ -4.4'.4''.4''' Tetrachlor-benzpinakolin<sup>8)</sup>;  
 $\alpha$ -4.4'-Dichlor-benzpinakon  $\rightarrow$  4.4'-Dichlor-benzpinakolin<sup>9)</sup>;  
 $\alpha$ - $\beta$ -4.4'-Dichlor-benzpinakolin  $\rightarrow$   $\beta$ -4.4'-Dichlor-benzpinakolin<sup>10)</sup>;  
 $\alpha$ -4.4'-Dibrom-benzpinakon  $\rightarrow$  4.4'-Dibrom-benzpinakolin<sup>11)</sup>;  
 4.4'-Dibrom-benzil  $\rightarrow$  4.4'-Dibrom-benzilsäure<sup>12)</sup>;  
 [(4-Chlor-phenyl)-diphenyl-methyl]-hydroxylamin  $\rightarrow$  [4-Chlorphenyl-imido]-benzophenon<sup>13)</sup>;

<sup>1)</sup> Montagne, R. 21, 6 [1902].      <sup>5)</sup> Montagne, R. 21, 30 [1902].

<sup>2)</sup> Tiffeneau, Bl. [3] 27, 643 [1902].

<sup>3)</sup> Stieglitz, Am. 29, 58 [1903]; Weerman, R. 26, 203 [1907].

<sup>4)</sup> Montagne, R. 24, 105 [1905].      <sup>6)</sup> Montagne, R. 25, 376 [1906].

<sup>7)</sup> Montagne, R. 25, 379 [1906].      <sup>8)</sup> Montagne, R. 25, 412 [1906].

<sup>9)</sup> Montagne, R. 26, 253 [1907].

<sup>10)</sup> Montagne und Koopal, R. 29, 136 [1910].

<sup>11)</sup> Montagne, R. 29, 150 [1910].

<sup>12)</sup> Biltz, B. 43, 181b, 2262 [1910].

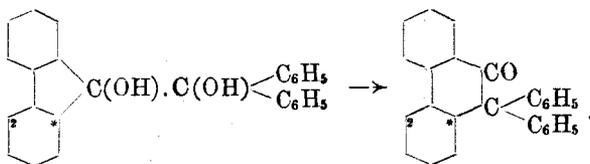
<sup>13)</sup> Stieglitz und Leech, Am. 36, 295 [1914].

4.4'.4''.4'''.-Tetra-(dimethylamino)-benzpinakon  $\rightarrow$  4.4'.4''.4'''.-Tetra-(dimethylamino)-benzpinakolin<sup>1)</sup>;

4.4'.4''.4'''.-Tetra-(dimethylamino)-benzpinakolin  $\rightarrow$  Tetra-(4-dimethylamino-phenyl)-äthylen<sup>2)</sup>;

2.6-Dichlor-benzamid  $\rightarrow$  2.6-Dichlor-anilin<sup>3)</sup>.

Sehr wahrscheinlich wird auch bei der Wanderung der Phenylgruppe, wobei diese mit 2 Kohlenstoffatomen an einem Ring beteiligt ist, die Phenylgruppe vor und nach der Wanderung mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden<sup>4)</sup>, z. B.:



Da aber noch eine zweite *ortho*-Stelle (2) frei ist, so könnte der Benzolkern nach der Wanderung auch an diese gebunden werden, und ist also für die obige Behauptung noch kein einwandfreier Beweis geliefert.

Wir können somit sagen:

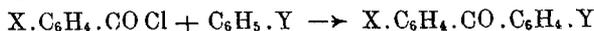
1. Die Annahme der in zahlreichen Fällen hypostasierten Zwischenprodukte kann nicht richtig sein. Dies folgt, wie erwähnt, aus den obigen Untersuchungen, die teilweise gerade zu diesem Zwecke unternommen sind. Betreffs näherer Ausführungen muß ich auf die zitierten Literaturstellen verweisen.

Die von mir gegebene Phenylwanderungsregel ermöglicht außerdem anderen Untersuchern<sup>5)</sup>, eventuelle Zwischenprodukte von vornherein auszuschalten.

2. Diese Wanderungsregel kann, wie ich im Folgenden zeigen werde, zur Ortsbestimmung in der Phenylgruppe verwertet werden.

Ich werde mich hier auf die Benzophenon-Reihe beschränken.

In zahlreichen Fällen der Darstellung substituierter Benzophenone nach der Friedel-Craftschen Reaktion:



ist es bekanntlich nicht so einfach, die Stellung des Y zu bestimmen (besonders wenn  $X = Y$  ist). Durch Anwendung der Phenylwanderungsregel läßt sich nun die Stellung des Y in einfacher Weise in allen jenen Fällen bestimmen, in welchen das Oxim des Benzophenon-

1) Fischl, M. 35, 519 [1914].      2) Fischl, M. 35, 519 [1914].

3) Reich, Bl. [4] 21, 223 [1917].

4) Siehe Meerwein, A. 396, 211 [1913].

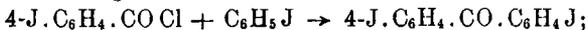
5) Siehe Hantzsch, B. 40, 1523 [1907]; Noyes, Am. 32, 1069 [1910].

Derivates erhältlich war und dieses einer Umlagerung und Spaltung<sup>1)</sup> unterzogen werden konnte. So entstehen aus *p*-Toluylchlorid und Toluol zwei Produkte; dem Hauptprodukt gibt man die Formel des 4.4'-Dimethyl-benzophenons. Bewiesen ist die *para*-Stellung der zweiten Methylgruppe nicht, auch wäre der Beweis nicht so einfach zu liefern. Mit Hilfe der obigen Regel läßt sich aber sehr leicht feststellen, daß die beiden Methylgruppen wirklich in der *para*-Stellung stehen: Man hat nämlich gefunden, daß das Oxim des Dimethyl-benzophenons ein Umlagerungsprodukt bildet, welches durch Spaltung *p*-Toluylsäure und *p*-Toluidin bildet. Die Konstitution wäre also: 4.4'-Dimethyl-benzophenon.

Ich habe gemeint, noch einmal feststellen zu müssen, daß obige Regel bei der Beckmannschen Umlagerung wirklich gilt. Ich habe dazu als Ausgangsprodukt das 4.4'-Dibrom-benzophenon gewählt, dessen Konstitution unwiderlegbar feststeht<sup>2)</sup>. Hieraus wurde das Oxim bereitet, welches umgelagert wurde; das gebildete Dibrom-benzanilid wurde gespalten. Als Spaltungsprodukte wurden *p*-Brom-benzoesäure und *p*-Brom-anilin erhalten. Die Struktur des Umlagerungsproduktes war daher: 4-Brom-benz-(4'-brom-anilid); auch hier wurde also gefunden, daß bei der Beckmannschen Umlagerung die Phenylgruppe vor wie nach der Wanderung mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden war.

Da dieses Beispiel aufs neue die Richtigkeit der obigen Regel bestätigt, dürfen wir nun mit vollstem Recht diese Regel anwenden zur Konstitutionsbestimmung von Benzophenonen unbekannter Struktur.

Im Jahre 1891 bereitete Hoffmann<sup>3)</sup> ein Dijod-benzophenon nach der Gleichung:



dabei nahm er ohne weiteres an, daß auch das zweite Jodatome in der *para*-Stellung stehe. Obgleich dies nach Analogie sehr wahrscheinlich ist, fehlt doch der Beweis. Dieser Beweis wurde nun in folgender Weise erbracht: Das Dijod-benzophenon wurde in das Oxim übergeführt und dieses wieder zum Dijod-benzanilid umgelagert. Dieses Dijod-benzanilid erwies sich als identisch mit dem 4-Jod-benz-(4'-jod-anilid), dessen Struktur aus seiner Darstellung aus *p*-Jod-benzoylchlorid und *p*-Jod-anilin folgt. Hieraus geht hervor, daß in dem Umlagerungsprodukt aus dem Oxim des Dijod-benzophenons, sowie, bei

<sup>1)</sup> Es ist selbstverständlich, daß der Konstitutionsbeweis für das Benzanilid-Derivat auch noch in anderer Weise zu liefern ist als nur durch Spaltung (siehe unten).

<sup>2)</sup> Montagne, B. 48, 1028 [1915].    <sup>3)</sup> A. 264, 165 [1891].

Anwendung der Phenylwanderungsregel, in dem Dijod-benzophenon selber die beiden Jodatome in der *para*-Stellung stehen.

Die Struktur ist also: 4.4'-Dijod-benzophenon.

Es läßt sich aber die Struktur des Dijod-benzophenons noch in anderer Weise feststellen, ohne daß dabei eine intramolekulare Verschiebung stattfindet. Ich habe überdies auch noch nach diesem Verfahren gearbeitet, um von neuem festzustellen, daß die Anwendung der von mir gegebenen Regel betreffs der Phenylwanderungen vollkommen gerechtfertigt ist.

Der Beweis wurde folgendermaßen geliefert: Durch Nitrierung entsteht das Dijod-dinitro-benzophenon, daraus durch die Einwirkung von Ammoniak das Diamino-dinitro-benzophenon. Dieses Produkt ist identisch mit dem früher beschriebenen 4.4'-Diamino-3.3'-dinitro-benzophenon<sup>1)</sup>.

Da in diesem Diamino-dinitro-benzophenon also die beiden Aminogruppen in der *para*-Stellung stehen, stehen im Dijod-dinitro-benzophenon, sowie im Dijod-benzophenon die beiden Jodatome ebenfalls in der *para*-Stellung<sup>2)</sup>, ein Ergebnis, welches in völligem Einklang mit dem zuerst erhaltenen steht.

Auf Grund der erzielten und hier genannten Ergebnisse darf man also mit vollstem Recht aus der Struktur des Umlagerungsproduktes der Oxime die Struktur der Benzophenone folgern und demgemäß die Beckmannsche Umlagerung als Konstitutionsbestimmungsmethode benutzen.

#### Versuche.

Umlagerung des 4.4'-Dibrom-benzophenon-oxims<sup>3)</sup>.

9 g 4.4'-Dibrom-benzophenon-oxim, Schmp. 151.5° (T. A. K.)<sup>4)</sup>, wurden in Äther gelöst und 6 g Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Der Äther fängt an zu kochen. Nach Beendigung der Reaktion wurde alles in Wasser gebracht und der Äther verdampft. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene 4-Brom-benz-(4'-brom-anilid) schmolz bei 223.5° (T. A. K.).

<sup>1)</sup> Montagne, B. 48, 1033 [1915].

<sup>2)</sup> Da im Diamino-dinitro-benzophenon die beiden Nitrogruppen in der Stellung 3.3' stehen, läßt sich die Struktur des nitrierten Dijod-benzophenons als 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-benzophenon feststellen.

<sup>3)</sup> Hoffmann, A. 264, 164 [1891].

<sup>4)</sup> Mit (T. A. K.) ist gemeint, daß ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt kontrolliertes Anschütz-Thermometer benutzt wurde.

0.1951 g Sbst.: 0.3147 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.2063 g Sbst.: 7.0 ccm N (15°, 773 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONBr<sub>2</sub>. Ber. C 43.94, H 2.53, N 3.94.  
Gef. » 43.99, » 2.47, » 4.03.

#### Spaltung des 4'-Brom-benz-(4'-brom-anilids).

5 g 4'-Brom-benz-(4-brom-anilid) wurden mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge (1 g KOH auf 10 ccm Alkohol) in zugeschmolzener Röhre 5 Stdn. lang in siedendem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde der Inhalt der Röhre in Wasser gebracht; der Niederschlag A wurde filtriert (Filtrat B). Der Niederschlag A wurde aus Petroläther unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Schmp. 63° (T. A. K.), d. i. der Schmelzpunkt des 4-Brom-anilins. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

Dem Filtrat B wurde Salzsäure zugesetzt; der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 254° (T. A. K.), d. i. der Schmelzpunkt der 4-Brom-benzoesäure. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

#### 4.4'-Dijod-benzophenon.

Hoffmann<sup>1)</sup> stellte das 4.4'-Dijod-benzophenon dar durch Einwirkung von 4-Jod-benzoylchlorid auf Jod-benzol unter Einfluß von Aluminiumchlorid. Er erhielt nur eine Ausbeute von 4.5 %; es wurde hauptsächlich Monojod-benzophenon gebildet. Ich habe eine Besserung der Ausbeute erstrebt, indem ich die Reaktion unter Einfluß des Sonnenlichtes vor sich gehen ließ, ein Verfahren, welches mir schon öfters zu guten Ergebnissen verholfen hatte<sup>2)</sup>. Tatsächlich ist es gelungen, die Ausbeute in dieser Weise in die Höhe zu bringen, obgleich diese noch immer gering erschien: als größte Ausbeute wurden 18 % erhalten.

Eine Mischung von 106 g 4-Jod-benzoylchlorid (Sdp.<sub>16</sub> 146°), 80 ccm Jod-benzol, 300 ccm Schwefelkohlenstoff und 56 g Aluminiumchlorid wurde im gläsernen Wasserbade von 55—60° 4 Tage lang im hellen Licht (während einiger Stunden im direkten Sonnenlicht) erhitzt und dann in der gewohnten Weise verarbeitet. Das rohe Benzophenon wurde einige Male mit Alkohol ausgekocht, dann getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Das so erhaltene 4.4'-Dijod-benzophenon läßt sich nicht immer in gleich einfacher Weise reinigen. Bisweilen wird sogleich ein Produkt erhalten, das den richtigen Schmelzpunkt aufweist, bisweilen aber schmilzt es bei zu niedriger Temperatur, und der Schmelzpunkt ist unscharf; es rührt dies von einem noch unbekanntem Produkt her, welches sich nicht durch Auskochen mit Alkohol entfernen

<sup>1)</sup> A. 264, 165 [1891].

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Koopal, R. 34, 154—155 [1915].

läßt. Die Reinigung fand dann in folgender Weise statt: Das unreine Dijod-benzophenon wird in nicht zu wenig Benzol gelöst und in ein Becherglas gegossen, welches gut eingehüllt ist, damit die Abkühlung langsam vor sich gehen kann; die Lösung wird mit reinem 4,4'-Dijod-benzophenon geimpft. Dieses scheidet sich nun in schweren, großen Nadeln aus; hernach entsteht das zweite Produkt in kleinen, leichten Nadeln, welche durch Aufschlänmen entfernt werden können. Durch nochmaliges Umkrystallisieren wird das 4,4'-Dijod-benzophenon meistens in reinem Zustande erhalten.

Das 4,4'-Dijod-benzophenon läßt sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren: Sdp.<sub>12</sub> 281°. Das gänzlich farblose Produkt schmilzt bei 238.5° (T. A. K.). Hoffmann<sup>1)</sup> gibt an 233—234°.

#### 4,4'-Dijod-benzophenon-oxim<sup>2)</sup>.

Eine Mischung von 10 g pulverisiertem 4,4'-Dijod-benzophenon, 200 ccm Alkohol, 200 ccm Wasser, 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 20 g Kaliumhydroxyd wurde 2 Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Wenn das Produkt ausgekühlt ist, wird die Flüssigkeit von dem unveränderten Dijod-benzophenon ( $\pm$  2.5 g) abfiltriert, dann wird Wasser hinzugefügt, mit Essigsäure angesäuert und hernach Ammoniak in kleinem Übermaß hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Petroläther (Sdp. 80—100°) umkrystallisiert. Schmp. 173° (T. A. K.).

#### 4-Jod-benz-(4'-jod-anilid).

##### a) Darstellung aus 4,4'-Dijod-benzophenon-oxim.

3 g 4,4'-Dijod-benzophenon-oxim werden in Äther gelöst; dann wird 3 g Phosphorpentachlorid hinzugefügt und bis zum Sieden erhitzt; das Produkt wird in Wasser ausgegossen und der Äther verdampft. Der Rest wird aus Toluol umkrystallisiert, wo nötig unter Zugabe von Kohle. Schmelzpunkt des 4-Jod-benz-(4'-jod-anilids): 287° (T. A. K.).

0.1814 g Sbst.: 0.2324 g CO<sub>2</sub>, 0.0278 g H<sub>2</sub>O. — 0.3428 g Sbst.: 9.22 ccm N (14°, 766 mm). — 0.0915 g Sbst.: 0.0951 g AgJ.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ONJ<sub>2</sub>. Ber. C 34.74, H 2.00, N 3.11, J 56.57.

Gef. » 34.94, » 1.71, » 3.14, » 56.15.

##### b) Darstellung aus 4-Jod-benzoylchlorid und 4-Jod-anilin.

Einer ätherischen Lösung von 6 g 4-Jod-anilin<sup>3)</sup> wird eine ätherische Lösung von 3 g 4-Jod-benzoylchlorid zugesetzt. Es entsteht

<sup>1)</sup> A. 264, 165 [1891].    <sup>2)</sup> Ibid. 166.

<sup>3)</sup> Das verwendete 4-Jod-anilin, ein Handelsprodukt (Schmp. nach Umkrystallisieren aus Petroläther 62<sup>3</sup>/<sub>4</sub>° (T. A. K.)), war identisch mit einem aus *p*-Nitranilin ( $\rightarrow$  1,4-Jod-nitro-benzol  $\rightarrow$  4-Jod-anilin) erhaltenen 4-Jod-

ein Niederschlag. Nach einer Viertelstunde wird der Äther im Wasserbad abdestilliert, dann wird Wasser hinzugefügt und angewärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther abgewaschen und getrocknet, dann aus Toluol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und wieder aus Toluol umkrystallisiert. Schmp. 287° (T. A. K.). Eine Mischung der beiden nach a und b dargestellten Produkte schmilzt ebenfalls bei 287°.

#### 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-benzophenon.

8 g 4.4'-Dijod-benzophenon wurden unter Eiskühlung in 100 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) gebracht, in der es sich löste. Es wurde 2 Stdn. lang bei Zimmertemperatur sich selber überlassen, dann in Wasser ausgegossen, filtriert und in Benzol gelöst<sup>1)</sup>, aus dem es sich in gelben Krystallen<sup>2)</sup> absetzte. Schmp. 185.5° (T. A. K.).

0.2014 g Sbst.: 0.2221 g CO<sub>2</sub>, 0.0194 g H<sub>2</sub>O. — 0.2142 g Sbst.: 9.3 ccm N (15°, 765 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 29.77, H 1.14, N 5.34.

Gef. » 30.07, » 1.07, » 5.09.

#### Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf das 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-benzophenon.

4 g 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-benzophenon wurden in zugeschmolzener Röhre mit 25 ccm absolutem, alkoholischem Ammoniak (unter Wasserkühlung gesättigt) und 25 ccm absolutem Alkohol während eines Tages auf 150° erhitzt. Am nächsten Tage war die Röhre mit rotbraunen Nadeln angefüllt, welche abfiltriert, zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser abgewaschen und schließlich getrocknet wurden. Schmp. 293° (T. A. K.), d. i. der Schmelzpunkt des 4.4'-Diamino-3.3'-dinitro-benzophenons<sup>3)</sup>. Der Mischschmelzpunkt war ebenfalls 293°.

---

anilin, wodurch die Struktur festgestellt werden konnte. Anfänglich beabsichtigte ich die Annahme, daß hier wirklich das *para*-Jod-anilin vorhanden sei, dadurch zu bestätigen, daß es sich durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in eine Acetylverbindung vom Schmp. 183° verwandelte. Ich fand jedoch, daß die Acetylierung nicht so einfach vor sich ging, als man auf Grund der Literatur annehmen möchte. Siehe darüber die folgende Abhandlung.

1) Ein kleiner Rest blieb als gelbes Pulver zurück. Letzteres war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; die geringe Menge erlaubte keine weiteren Untersuchungen.

2) Vereinzelt wurden orangefarbene Krystalle erhalten; diese gehen aber sehr leicht in die gelbe Modifikation über: beim Lösen in Benzol gingen sogar die ungelösten kleinen Krystalle schon in die gelben über.

3) Montagne, B. 48, 1033 [1915].