

146. Gunther Lock und Erich Rödiger: Über die Spaltung von Ketonen mit Alkalien, III. Mitteil.: Benzophenone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 13. März 1939.)

Die Spaltung von Benzophenon in einkernige Bruchstücke ist bisher außer durch thermische Zersetzung, meist mit Mineralsäuren oder mit Alkalien erzielt worden. Die bei etwa 800—1000° durchgeführte thermische Zersetzung gibt Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und Benzaldehyd. H. Meyer und A. Hofmann¹⁾ nehmen an, daß bei der Zersetzung sich bildende Wasserstoff Benzophenon in Benzaldehyd und Benzol spaltet.

Wahrscheinlicher ist aber, daß Reduktion der Ketogruppe zur Alkoholgruppe auftreten würde, und überhaupt der Mechanismus viel verwickelter sein wird. Es könnte zuerst ein Zerfall des Ketons in Phenylradikal und Kohlenoxyd stattfinden und aus Benzol und Kohlenoxyd Benzaldehyd gebildet werden. Zugunsten dieser Auffassung spricht z. B. das Ergebnis der thermischen Zersetzung von Xanthon, das unter glatter Abspaltung von Kohlenoxyd, neben geringen Mengen Wasserstoff und Methan in Diphenylenoxyd übergeht²⁾. Hier tritt also auch Kohlenoxyd aus dem Ketonmolekül aus.

Die Spaltung der Benzophenone mit sauren Mitteln ist bisher mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Halogenwasserstoffsäuren versucht worden. 2.5-Di-, 2.3.5- und 2.4.6-Trimethyl-benzophenon geben beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Benzoesäure und homologe Benzolsulfonsäuren³⁾. 2.4-Di- und 2.4.6-Trimethyl-benzophenon spalten sich beim Kochen mit Phosphorsäure ebenfalls in Benzoesäure und Kohlenwasserstoff, während Benzophenon selbst nicht angegriffen wird⁴⁾. 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-benzophenon wird durch Jodwasserstoffsäure in Mesitylen, Mesitylensäure und Pentamethyldiphenylmethan umgewandelt, Benzophenon, 2- und 4-Methyl-benzophenon hingegen werden nur zum Diphenylmethanderivat reduziert⁵⁾. 2.4.6-Trimethyl-benzophenon wird auch von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Benzoesäure und Mesitylen gespalten.

Hierher gehört anscheinend auch ein Versuch von K. Elbs³⁾, der auf 3-Methyl-6-isopropyl-benzophenon Brom bei Gegenwart von Eisen einwirken läßt und hierbei Benzoesäure neben Brom-cymol erhält. Wahrscheinlich hat der bei der Bromsubstitution als Nebenprodukt auftretende Bromwasserstoff die Spaltung verursacht.

Die mit Mineralsäuren spaltbaren Benzophenon-Homologen enthalten durchwegs eine *o*-ständige Alkylgruppe, die Spaltung findet immer an der Seite des *o*-substituierten Phenylkerns statt unter Bildung von Benzoesäure und Benzolhomologen.

Die Spaltung von Benzophenonen mit alkalischen Mitteln ist mit alkoholischer Lauge, mit Natriumamid und mit Ätzalkalien versucht worden. Mit alkoholischer Lauge tritt nur die reduzierende Wirkung in Erscheinung, Benzophenon geht in Benzhydrol über. Bei Halogenderivaten wird daneben oft Enthalogenieerung, insbesondere von *o*-ständigen Brom- und Jodatomen beobachtet. Nur in einem Falle ist Ketonspaltung beobachtet worden; 2.4.6-Trichlor-benzophenon wird durch alkoholische Lauge in Benzoesäure und *symm.* Trichlorbenzol zerlegt⁶⁾.

Natriumamid in kochendem Toluol spaltet Benzophenon in Benzamidnatrium und Benzol. Substituierte Benzophenone, wie *p*-Dimethylamino- oder Halogen-benzophenon werden nach beiden Richtungen hin zerlegt unter Bildung eines Gemisches von sub-

1) Monatsh. Chem. **37**, 704 [1916].

2) N. A. Orlov u. W. W. Tistschenko, B. **63**, 2948 [1930].

3) K. Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 465 [1887].

4) A. Klages u. G. Lickroth, B. **32**, 1550 [1899]; Louise, Ann. Chim. [6] **6**, 206 [1885].

5) M. Weiler, B. **32**, 1908 [1899].

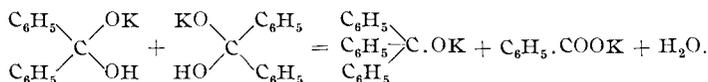
6) P. J. Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 327 [1908]; **31**, 298 [1912]; **36**, 258 [1917]; **39**, 350 [1920]; **41**, 703 [1922]; B. **49**, 2243 [1916].

stituiertem und unsubstituiertem Benzamid, deren Verhältnis zueinander von der Natur der Substituenten abhängt⁷⁾.

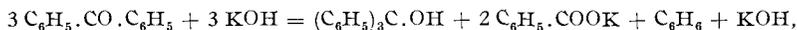
Die Spaltung von Benzophenon mit Ätzalkalien ist von G. Chance⁸⁾ mit Kalikalk durchgeführt worden, wobei es in Kaliumbenzoat und Benzol zerfällt. Auf ähnliche Weise erhalten M. Kollarits und V. Merz⁹⁾ aus 4-Methyl-benzophenon *p*-Toluylsäure und Benzol, Louise¹⁰⁾ aus 2.4.6-Trimethyl-benzophenon Benzoesäure und Mesitylen. 3.4'-Dimethyl-benzophenon gibt in der Kalischmelze nach Lavaux und Lombard¹¹⁾ ein Gemenge beider Toluylsäuren. Aus letzter Zeit liegen Arbeiten von N. S. Koslow und Mitarbb.¹²⁾ über Spaltungen homologer Benzophenone mit Ätzkali vor, aus denen hervorgeht, daß diese leichter vor sich gehen als bei unsubstituiertem Benzophenon, und daß *p*-alkylierte Benzophenone, wie schon M. Kollarits und V. Merz⁹⁾ am Methyl-derivat gefunden haben, in *p*-Alkyl-benzoesäure übergehen und zwar so glatt, daß die russischen Autoren diese Methode zur Herstellung homologer Benzoesäuren empfehlen. Hingegen werden bei ungleichartig substituierten Dialkyl-benzophenonen, wie schon Lavaux und Lombard¹¹⁾ bei 3.4'-Dimethyl-benzophenon angegeben haben, beide Spaltrichtungen beobachtet, wobei die Bildung von Benzoesäure vorherrschend ist.

Im folgenden wird der Einfluß der Stellung von Methyl-Gruppen, Chlor-Atomen und Nitro-Gruppen auf die Spaltung von Benzophenonen mit Ätzalkalien näher untersucht. Der Vergleich mit der früher durchgeführten Spaltung von Acetophenon¹³⁾ mit Ätzkali ergibt, daß Benzophenon schwieriger spaltbar ist als Acetophenon. Insbesondere wirkt die bei fett-aromatischen Ketonen vielfach verwendete 50-proz. Kalilauge (bei 150°) auf Benzophenon kaum ein; es wird daher ein leicht schmelzendes Gemisch von 40-Mol.-proz. Kalium- und 60-Mol.-proz. Natriumhydroxyd (bei 200 oder 250°) als Spaltnittel benützt. Als Reaktionsgefäß wird wieder, wie bei den Acetophenonen ein Nickelrohr verwendet¹³⁾. Benzophenon gibt neben Benzol etwa 86% d. Th. Benzoesäure, eine Erhöhung der Reaktionsdauer hat keine Steigerung der Säureausbeute mehr zur Folge. Die Ursache liegt in der gleichzeitigen Bildung von Triphenyl-carbinol (etwa 5%).

Die Entstehung von Triphenylcarbinol in der Kalischmelze des Benzophenons ist schon von R. Delange¹⁴⁾ beobachtet worden, der sie durch Wasserabspaltung aus 2 Mol. Keton-Kaliumhydroxyd-Additionsprodukt erklärt:



Er stellt folgende Gesamtgleichung auf:



die aber nach obigem Ergebnis die quantitativen Verhältnisse nicht richtig wiedergibt, da nach ihr nur etwa 67% d. Th. Benzoesäure entstehen sollen.

7) A. Haller u. E. Bauer, Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 824 [1908]; Ann. Chim. [8] **16**, 145 [1909]; A. Schönberg, A. **436**, 206 [1924]; T. R. Lea u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2351; P. de Ceuster, C. **1932** II, 1296.

8) A. **72**, 280 [1849]. 9) B. **6**, 540 [1873].

10) Ann. Chim. [6] **6**, 202 [1885].

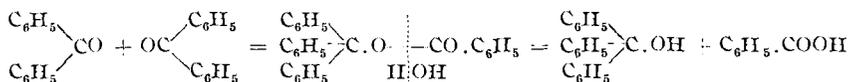
11) Lavaux, Ann. Chim. [8] **20**, 503 [1910]; Lavaux u. Lombard, Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 913 [1910].

12) C. **1936** II, 1919; **1937** I, 1932, 2369.

13) G. Lock u. Mitarbb., B. **70**, 916 [1937]; **72**, 511 [1939].

14) Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 1131 [1903].

Die Bildung von Triphenylcarbinol ist jedenfalls eine Nebenreaktion, was schon aus der verhältnismäßig geringen Menge des entstandenen Carbinols hervorgeht. Die Möglichkeit, daß es durch Einwirkung von Benzoesäure auf Benzophenon entstanden ist, wird durch eine Schmelze unter Zusatz von Benzoesäure geprüft, die aber keine bessere Ausbeute an Carbinol gibt. Die Bildung des Triphenyl-carbinols wird in Analogie zu anderen Oxo-Reaktionen besser über ein Zwischenprodukt verlaufend angenommen:



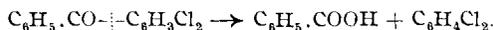
Von homologen Benzophenonen werden die 3 Monomethyl-Derivate untersucht. 4-Methyl-benzophenon setzt sich nach unseren Beobachtungen (im Gegensatz zu den von N. S. Koslow und Mitarbb.¹²⁾ in der Ätzalkalischmelze schwieriger um als Benzophenon. Unter den bei den letzteren angegebenen Bedingungen werden $\frac{3}{4}$ des angewendeten 4-Methyl-benzophenons unangegriffen zurückerhalten. Erhöhung der Schmelzdauer hat nur geringen Erfolg, wirksamer ist die der Schmelztemperatur auf 250°. Als Produkte werden Benzol, Toluol, Benzoesäure und *p*-Toluylsäure erhalten. Die Spaltung setzt also an beiden Seiten der Oxogruppe ein, die Bestimmung des zahlenmäßigen Verhältnisses der entstandenen Säuren ist durch fraktionierte Krystallisation nicht durchführbar, sondern wird indirekt aus den Misch-Schmelzpunkten von Modellmischungen reiner Säuren zu etwa 60% *p*-Toluylsäure und 40% Benzoesäure ermittelt. Zur Kontrolle wird das Säuregemisch oxydiert, wonach die gebildete Terephthalsäure von der unangegriffenen Benzoesäure durch ihre Schwerlöslichkeit abgetrennt werden kann. Mit einer empirischen Korrektur werden auf diese Weise etwa 62% des Gemenges als *p*-Toluylsäure errechnet. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit den Angaben von N. S. Koslow und Mitarbb.¹²⁾ über die Kalischmelze von 4-Methyl-benzophenon, die sie als einfaches Verfahren zur Herstellung von *p*-Toluylsäure empfehlen. Auch sie finden daneben Benzoesäure, aber nur 2%, geben aber nicht an, wie sie die quantitative Bestimmung durchgeführt haben.

Auf gleiche Weise werden 2- und 3-Methyl-benzophenon untersucht. Die Produkte der Spaltung sind Benzol, Toluol, Benzoesäure und *o*- bzw. *m*-Toluylsäure. Die Säuregemische enthalten etwa 17% *o*- bzw. 50% *m*-Toluylsäure.

Weiters werden verschiedene Chlor- und Nitro-Derivate des Benzophenons in den Bereich dieser Untersuchung gezogen. 2-Chlor-benzophenon wird, wie alle übrigen Chlorderivate des Benzophenons, leichter gespalten als die Homologen und gibt neben Chlorbenzol nur Benzoesäure, es findet also glatte Spaltung an der Seite des substituierten Benzolkernes statt. 3-Chlor-benzophenon gibt ebenfalls Chlorbenzol, neben einem Gemenge von etwa 80% d. Th. Benzoesäure und 5% d. Th. 3-Chlor-benzoesäure. 4-Chlor-benzophenon verhält sich ebenso, es werden etwa 18% d. Th. 4-Chlor-benzoesäure und 66% d. Th. Benzoesäure nachgewiesen. Neben diesen wird eine geringe Menge 4-Oxy-benzophenon erhalten, das durch Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe

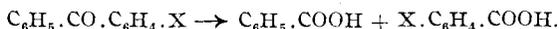
entstanden ist. Auf analytischem Wege gelingt es, durch Methylierung und Methoxylbestimmung die Bildung von etwa 8% *p*-Oxy-benzoesäure wahrscheinlich zu machen.

Bei einkernig substituierten Dichlor-benzophenonen und Pentachlor-benzophenon sind die Verhältnisse viel einsinniger. 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-Di- und 2,3,4,5,6-Pentachlor-benzophenone geben in der Alkalischmelze glatt Benzoesäure und Di- bzw. Penta-chlorbenzol:



2- und 3-Nitro-benzophenon werden unter gleichen Bedingungen wie die Chlor-benzophenone gespalten, wobei neben Benzoesäure viel harzige Nebenprodukte beobachtet werden. Bei der Spaltung des 2-Nitro-benzophenons wird außerdem noch etwas Azobenzol erhalten, das anscheinend durch Einwirkung des Alkalis auf durch die Spaltung gebildetes Nitrobenzol entstanden ist.

Zusammenfassend ergibt sich, daß aus einkernig substituierten Benzophenonderivaten bei der Spaltung mit Ätzalkalien 2 Säuren entstehen können, Benzoesäure und substituierte Benzoesäure:



Die drei Monomethyl-benzophenone geben beide Säuren, Benzoesäure und Toluylsäure. Ebenso verhalten sich 3- und 4-Chlor-benzophenon, bei denen allerdings die Bildung von Benzoesäure weitaus überwiegt. Bei 2-Chlor-benzophenon, den untersuchten vier Dichlor-benzophenonen und bei 2,3,4,5,6-Pentachlor-benzophenon ist überhaupt keine Halogen-benzoesäure als Spaltprodukt nachweisbar, sie zerfallen glatt in Benzoesäure und Halogenbenzol. 2- und 3-Nitro-benzophenon geben in der Alkalischmelze 57 bzw. 53% d. Th. Benzoesäure, neben viel harzigen Anteilen. Es steht also bei der Spaltung fast aller Benzophenon-Derivate die an der Seite des substituierten Benzolkerns unter Bildung von Benzoesäure im Vordergrund, wie dies N. S. Koslow und Mitarbb.¹²⁾ auch bei Polyalkyl-derivaten des Benzophenons beobachteten. Nachstehende Tafel enthält die Ausbeuten an Benzoesäure und substituierter Benzoesäure (in % d. Th.):

Substituent	Methyl-		Chlor-		Dichlor-				Pentachlor-	Nitro-	
	2-	3- 4-	2-	3- 4-	2,4-	2,5-	2,6-	3,5-	2,3,4,5,6-	2-	3-
Stellung	2-	3- 4-	2-	3- 4-	2,4-	2,5-	2,6-	3,5-	2,3,4,5,6-	2-	3-
Benzoesäure	66	41 33	89	81 66	94	91	96	67	85	57	53
Substituierte Benzoesäure ..	12	42 48	0	5 18	0	0	0	0	0	—	—

Im Vergleich zur früher untersuchten Alkalisplaltung der Acetophenone¹³⁾ ist hervorzuheben, daß die Stellung der Substituenten auf die Spalttrichtung bei den Benzophenonen nicht die ausschlaggebende Rolle spielt, wie sie bei den Acetophenonen beobachtet worden ist, was insbesondere aus dem Verhalten der Dichlororderivate hervorgeht.

Beschreibung der Versuche.

Durchführung der Spaltversuche: Die Ausgangsmenge des Ketons beträgt, wenn nicht anders vermerkt, 0.02 Mol, die des Kalinatron-Gemenges etwa 0.2 Mol. Die feingepulverten Anteile werden gemischt und im Nickelrohr¹³⁾ 3 Stdn. im Ölbade auf 210^o, Innentemp. 200^o (bei Benzophenon und den Chlor-benzophenonen) bzw. 265^o, Innentemp. 250^o bei den Methylbenzophenonen), erhitzt. Das Rohr steht mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung, die einen Rückflußkühler trägt und flüchtige Reaktionsprodukte aufzufangen gestattet.

Benzophenon.

3.64 g (0.02 Mol) Benzophenon (Schmp. 48^o) werden mit einem Gemenge von 4.5 g Kaliumhydroxyd und 4.8 g Natriumhydroxyd (beide Merck, in rotul.) 3 Stdn. auf 200^o erhitzt, wobei 0.8 g Benzol überdestillieren. Die etwas erkaltete Schmelze wird mit heißem Wasser bis zur Lösung behandelt, verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand ist eine salbenartige Masse, die beim Erkalten ihrer methylalkohol. Lösung farblose Krystalle von Triphenylcarbinol (Schmp. u. Misch-Schmp. 162^o) ergibt. Aus der alkalischen Lösung werden durch Ansäuern und Ausäthern 2.1 g Benzoesäure (Schmp. 122^o, aus Wasser), d. s. 86% d. Th. erhalten. Ähnliche Schmelzversuche von 5- bzw. 8-stdg. Dauer geben keine Erhöhung der Säureausbeute.

Zur genaueren Bestimmung der erhältlichen Ausbeute an Triphenylcarbinol wird eine Schmelze in größerem Maßstabe durchgeführt. Da in der offenen Nickelschale zu große Verluste durch Verdampfung des Benzophenons auftreten, wird im Autoklaven gearbeitet. 34 g (0.19 Mol) Benzophenon werden mit 46 g Natrium- und 43 g Kaliumhydroxyd versetzt und in einem Nickeltiegel im Autoklaven im Ölbade 5 Stdn. auf 200^o (innen) erhitzt. Durch Ausäthern der gelösten Schmelze werden 2.8 g kryst. Rückstand erhalten, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Ausb. 2 g Triphenylcarbinol (Schmp. 162^o). Eine ähnlich durchgeführte Schmelze unter Zusatz der äquimolekularen Menge Benzoesäure ergibt keine Erhöhung der Triphenylcarbinol-Ausbeute.

4-Methyl-benzophenon.

3.92 (0.02 Mol) 4-Methyl-benzophenon¹⁵⁾ geben unter den bei Benzophenon angewendeten Bedingungen etwa 20% Säuren, bei 16-stdg. Reaktionsdauer 35% Säuren. Nach 3-stdg. Erhitzen auf 250^o (im Bade 265^o) bleiben nur etwa 10% des Ketons unverändert, daneben werden 2.13 g eines Säuregemenges (Schmp. etwa 145^o, nach Erweichen bei 120^o) erhalten, aus dem man durch Krystallisation aus viel Wasser etwa 1 g *p*-Toluylsäure (Schmp. u. Misch-Schmp. 179^o) abtrennen kann. Aus der Mutterlauge werden 0.3 g Benzoesäure (Schmp. 122^o) rein abgeschieden. Während der Schmelze destilliert etwa 1 g eines Gemisches von Benzol und Toluol (Sdp. 80-115^o) über, das durch Nitrierung in ein Gemenge von Nitroprodukten übergeführt wird, aus dem durch wiederholte Krystallisation *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 89^o) abgeschieden werden kann.

Analyse des Säuregemisches: a) durch den Misch-Schmp. von Modellmischungen reiner Benzoe- und *p*-Toluylsäure:

% <i>p</i> -Toluylsäure	33	50	60	67	80
Misch-Schmp.....	106 ^o	133 ^o	147 ^o	154 ^o	159 ^o

¹⁵⁾ Bourcet, Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 945 [1896]; H. Meyer, Monatsh. Chem. **28**, 1223 [1907].

b) Oxydation des Säuregemisches: 1 g desselben wird in 50 ccm 2-proz. Kalilauge gelöst, mit 1.6 g Kaliumpermanganat versetzt und am Rückflußkühler 2 Stdn. gekocht. Nach Entfernung des überschüss. Oxydationsmittels mit Alkohol wird vom Mangandioxyd-hydrat abfiltriert, dieses mehrmals ausgekocht und die vereinigten Lösungen angesäuert. Der Niederschlag wird mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet; er besteht aus Terephthalsäure.

0.1381 g Sbst.: 16.15 ccm 0.1-n. Kalilauge.

$C_8H_6O_4$. Ber. Mol.-Gew. 166. Gef. Mol.-Gew. 171.

0.4 g Terephthalsäure werden mit 0.5 g Phosphorpentachlorid im Öl-bade auf 150° erhitzt und das erkaltete Reaktionsprodukt mit 5 ccm Methanol 2-mal ausgekocht. Die filtrierten Auszüge scheiden beim Erkalten Terephthalsäure-dimethyl-ester vom Schmp. 141° ab.

Die wasserlöslichen Oxydationsprodukte werden ausgeäthert, getrocknet und in 5 ccm Chloroform aufgenommen, wobei etwas Terephthalsäure ungelöst bleibt. Die Ausbeute an Terephthalsäure beträgt 0.57 g, entspr. 0.467 g *p*-Toluylsäure. Der Chloroform-Rückstand (Schmp. 113°) wird durch Umlösen aus Wasser von geringen öligen Anteilen befreit und erweist sich als Benzoesäure (0.3 g vom Schmp. 122°).

Bei einem Modellversuch unter den angegebenen Bedingungen werden nur etwa 75% der ber. Terephthalsäure erhalten; man kann daher bei obiger Oxydation auf das Vorhandensein von insgesamt 0.76 g Terephthalsäure schließen, die 0.62 g *p*-Toluylsäure entsprechen, d. s. 62% des Gemenges.

Ein künstliches Gemisch von 62% *p*-Toluylsäure und 38% Benzoesäure gibt, unter obigen Bedingungen oxydiert, aus 1 g Gemenge ebenfalls 0.55 g Terephthalsäure (Schmp. des Dimethylesters: 141°) und 0.3 g Benzoesäure (Schmp. 122°).

Insgesamt sind also auf diese Weise bei der Alkalisplaltung des 4-Methylbenzophenons 1.32 g *p*-Toluylsäure (48.5% d. Th.) und 0.81 g Benzoesäure (33.2% d. Th.) nachzuweisen.

2-Methyl-benzophenon¹⁶⁾.

Bei der bei 250° wie oben durchgeführten Schmelze destillieren 1.58 g eines Benzol-Toluol-Gemisches (Sdp. 80—108°) über. Das erhaltene Säuregemenge wird durch Umlösen aus Wasser von verharzten Anteilen befreit und zeigt den Schmp. 107° (1.95 g).

Misch-Schmp. von Benzoesäure und *o*-Toluylsäure:

% <i>o</i> -Toluylsäure	15	20	25	33	50
Misch-Schmp.	110°	106°	99°	97°	72°

Oxydation des Säuregemisches¹⁷⁾: 1 g des Gemenges wird mit 0.53 g Kaliumpermanganat und 40 ccm 5-proz. Kalilauge oxydiert und das erhaltene trockne Säuregemenge mit Chloroform gewaschen, wobei 0.1 g Phthalsäure (Schmp. etwa 185°) ungelöst bleibt.

0.0376 g Sbst.: 4.31 ccm 0.1-n. Kalilauge.

$C_8H_6O_4$. Ber. Mol.-Gew. 166. Gef. Mol.-Gew. 174.

Ein Modellversuch gibt unter den angewandten Bedingungen etwa 48% der eingewogenen Phthalsäure, so daß insgesamt auf etwa 0.2 g Phthalsäure geschlossen werden kann, entspr. 0.164 g *o*-Toluylsäure, d. s. 17% des Ge-

¹⁶⁾ H. Goldschmidt u. H. Stöcker, B. **24**, 2805 [1891].

¹⁷⁾ W. Weith, B. **7**, 1058 [1874].

menges. Bei der Spaltung des 2-Methyl-benzophenons sind also etwa 12% d. Th. *o*-Toluylsäure und 66% d. Th. Benzoesäure nachzuweisen.

3-Methyl-benzophenon¹⁸⁾.

Während der Spaltung destillieren 1.28 g Benzol-Toluol-Gemenge (Sdp. 85-110°) über, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoesäure liefert. Die gelöste Schmelze ist auffallend dunkel gefärbt, sie gibt nach Ansäuern ein Säuregemisch, das nach Umlösen aus Wasser bei 76° schmilzt (2.14 g).

Misch-Schmp. von Benzoesäure und *m*-Toluylsäure:

% <i>m</i> -Toluylsäure	40	50	67
Misch-Schmp.	87°	78°	85°

Oxydation des Säuregemisches: 1 g Säuregemenge wird wie bei dem *p*-Isomeren oxydiert. Das erhaltene Säuregemisch wird mit Ligroin ausgekocht, wobei 0.59 g Isophthalsäure (Schmp. 342°) ungelöst bleiben.

0.1132 g Sbst.: 13.06 ccm 0.1-*n*. Kalilauge.

C₈H₆O₄. Ber. Mol.-Gew. 166. Gef. Mol.-Gew. 173.

Aus der Ligroinlösung werden 0.47 g Benzoesäure (Schmp. 121°, aus Wasser) erhalten. Eine Modellmischung gibt bei der Oxydation beide Säuren in etwa 90-proz. Ausbeute, so daß auf einen Gehalt an *m*-Toluylsäure von 54% geschlossen werden kann. Die Ausbeuten bei der Spaltung des 3-Methyl-benzophenons betragen 42% d. Th. an *m*-Toluylsäure und 41% d. Th. an Benzoesäure.

2-Chlor-benzophenon.

Die Darstellung dieses Derivates geschieht aus dem nach A. Tschitschibabin und A. Schesler¹⁹⁾ erhaltenem 2-Chlor-benzhydrol durch Oxydation in Essigsäure mit Chromtrioxyd, ähnlich wie bei der Herstellung von 2,4-Dichlor-benzophenon näher ausgeführt wird. 2-Chlor-benzophenon (Schmp. 46°) gibt in der Alkalischemelze durch Destillation 1.1 g Chlorbenzol (Sdp.₇₄₅ 130°) und durch Ausäthern der alkalischen Lösung 0.2 g verharzten Rückstand. Die erhaltene Säure erweist sich als Benzoesäure: 2.18 g vom Schmp. 122° (89% d. Th.). Ein Parallelversuch ergibt 2.31 g Benzoesäure (95% d. Th.). Bildung von 2-Chlor-benzoesäure kann nicht nachgewiesen werden.

3-Chlor-benzophenon.

3-Chlor-benzophenon (Schmp. 82°)²⁰⁾ gibt bei der Spaltung durch Destillation 1.01 g Chlorbenzol (Sdp.₇₄₄ 128°) und durch Ausäthern der alkalischen Lösung 0.3 g verharztes Nebenprodukt, in dem kein Keton mehr nachweisbar ist. Das erhaltene Säuregemenge wird in ätherischer Lösung zur Entfernung phenolischer Anteile mit Sodafösung geschüttelt. Durch Krystallisation des Ätherrückstandes aus Wasser werden 0.05 g 3-Chlor-benzoesäure (Schmp. u. Misch-Schmp. 158°) und 1.98 g Benzoesäure (Schmp. 122°), d. s. 81% d. Th., erhalten.

Ein Parallelversuch mit 0.01 Mol 3-Chlor-benzophenon gibt 1.16 g Säuregemenge, von dem zur quantitativen Bestimmung der gebildeten 3-Chlor-benzoesäure eine Chlorbestimmung durchgeführt wird: 0.0653 g Sbst.: 0.0036 g AgCl (Carius); entspr. 0.07 g 3-Chlor-benzoesäure (4.5% d. Th.).

¹⁸⁾ E. Ador u. A. A. Rilliet, B. **12**, 2300 [1879].

¹⁹⁾ C. **1926** I, 919.

²⁰⁾ Wird auf gleiche Weise wie das 2-Chlor-benzophenon erhalten.

4-Chlor-benzophenon.

4-Chlor-benzophenon (Schmp. 78⁰)²¹) gibt bei der Ätzalkalischmelze 0.61 g Chlorbenzol (Sdp.₇₅₂ 130⁰) mit einem geringen Vorlauf, der Benzol zu sein scheint, und durch Ausäthern der gelösten Schmelze und Abdampfen 0.6 g verharzten Rückstand. Das erhaltene Säuregemenge (2.43 g) wird mit 150 ccm Wasser ausgekocht, wobei 0.49 g (Schmp. 225—234⁰) ungelöst bleiben, die nach Krystallisation aus Wasser den Schmp. reiner 4-Chlor-benzoesäure (239⁰) zeigen. Die leichter lösliche Säure wird ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei 0.34 g 4-Oxy-benzophenon (Schmp. und Misch-Schmp. 134⁰) ungelöst bleiben. Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff werden 1.6 g Benzoesäure (Schmp. 121⁰) erhalten (66% d. Th.).

Bei einem Parallelversuch wird der Chlorgehalt des Säuregemenges bestimmt: 0.0807 g bzw. 0.0502 g Sbst.: 0.0169 g bzw. 0.0103 g AgCl (Carius); dem entspricht im Mittel bei einer Ausb. von 2.53 g Säuren ein Gehalt von 0.57 g 4-Chlor-benzoesäure (18% d. Th.).

Im Säuregemenge (0.54 g) wird versucht, durch Methylierung und Methoxylbestimmung 4-Oxy-benzoesäure nachzuweisen. Zuerst werden durch Umlösen aus Sodalösung phenolische Anteile entfernt, dann wird die so gereinigte Säure mit Diazomethan in ätherischer Lösung methyliert und der Ätherrückstand zur Verseifung allenfalls gebildeten Esters mit 10-proz. Natronlauge behandelt. Durch Ansäuern und Ausäthern wird ein Säuregemenge erhalten (0.54 g), von dem die Methoxylbestimmung durchgeführt wird: 0.1622 g Sbst.: 0.026 g AgJ; entspr. 0.016 g 4-Oxy-benzoesäure (8% der Theorie).

2,4-Dichlor-benzophenon.

2,4-Dichlor-benzhydrol: 17.5 g 2,4-Dichlor-benzaldehyd²²) werden in 30 ccm Äther aufgeschlämmt und unter Kühlung einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung aus 16.5 g Brombenzol in 40 ccm absol. Äther und 2.6 g Magnesium zugesetzt. Bei der üblichen Aufarbeitung werden durch Vakuumdestillation 15.5 g eines dicken, farblosen, in der Kälte glasig erstarrenden Öls vom Sdp.₁₄ 202—205⁰ (korr.) erhalten (61% d. Th.).

0.1851 g Sbst.: 0.2080 g AgCl.

$C_{13}H_{10}OCl_2$. Ber. Cl 28.03. Gef. Cl 27.80.

2,4-Dichlor-benzophenon: 6 g 2,4-Dichlor-benzhydrol werden in 60 ccm Essigsäure gelöst und mit 1.6 g Chromtrioxyd auf dem Wasserbade oxydiert. Nach Eingießen in Wasser und Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Kohle werden 4 g 2,4-Dichlor-benzophenon vom Schmp. 49⁰ ²³) erhalten (67% d. Th.).

0.1807 g Sbst.: 0.2059 g AgCl.

$C_{13}H_8OCl_2$. Ber. Cl 28.29. Gef. Cl 28.19.

Spaltung: 3.76 g (0.015 Mol) 2,4-Dichlor-benzophenon geben bei der Alkalischmelze unter den bei Benzophenon angegebenen Bedingungen

²¹) A. Gomberg u. L. H. Cone, B. **39**, 3278 [1918]; P. J. Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **26**, 263 [1907].

²²) H. Erdmann u. E. Schwechten, A. **260**, 68 [1890]; G. Lock u. E. Böck, B. **70**, 916 [1937].

²³) J. Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 15 [1908]; L. M. F. van de Lande, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 98 [1932].

1.16 g *m*-Dichlorbenzol (Sdp.₇₄₂ 171°)²⁴) als Destillat. Durch Ansäuern der gelösten Schmelze und Krystallisation der Fällung aus Wasser unter Zusatz von Kohle werden 1.72 g Benzoesäure (Schmp. 122°) erhalten, d. s. 94% d. Theorie. Ein Parallelversuch ergibt 92% d. Th. Benzoesäure.

2.5-Dichlor-benzophenon.

5.02 g (0.02 Mol) 2.5-Dichlor-benzophenon (Schmp. 88°)²⁵) geben ein in der Vorlage erstarrendes Destillat von 1.92 g *p*-Dichlor-benzol vom Schmp. 54° (65% d. Th.). Daneben werden wie oben 2.23 g Benzoesäure (Schmp. 122°) erhalten (91% d. Th.).

2.6-Dichlor-benzophenon.

2.6-Dichlor-benzhydrol²⁶): Die Ausbeute des aus 2.6-Dichlor-benzaldehyd (Geigy, Basel) hergestellten Carbinols beträgt 73% d. Theorie. Es wird durch Vakuumdestillation als helles Öl erhalten, das nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigt. Zu seiner Identifizierung wird es in das Acetylderivat übergeführt, das den von S. Reich, R. Salzmann und M. D. Kawa²⁶) angegebenen Schmp. 105° zeigt.

2.6-Dichlor-benzophenon: Die Oxydation des 2.6-Dichlor-benzhydrols wird wie die des 2.4-Isomeren durchgeführt; aus 6.2 g Hydrol werden 4 g Keton erhalten (65% d. Th.). 2.6-Dichlor-benzophenon bildet farblose Krystalle vom Schmp. 86° (aus Alkohol), die mit den üblichen Ketonreagenzien keine Abkömmlinge geben.

0.1091 g Sbst.: 0.1246 g AgCl.

$C_{13}H_8OCl_2$. Ber. Cl 28.29. Gef. Cl 28.25.

Spaltung: a) mit 50-proz. Kalilauge: 1 g 2.6-Dichlor-benzophenon werden mit 12 g 50-proz. Kalilauge 24 Stdn. auf 150° erhitzt. Durch Wasserdampf-Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung wird ein etwa 2 ccm 0.1-*n*. Kalilauge verbrauchendes Destillat erhalten (etwa 5% d. Th.). 0.8 g Keton werden unverändert zurückerhalten.

b) Durch Alkalischmelze: 5.02 g (0.02 Mol) 2.6-Dichlor-benzophenon geben wie oben in der Vorlage 1.6 g *m*-Dichlor-benzol (Schmp. —24°; Sdp.₇₄₅ 172—173°)²⁴) und durch Ausäthern der gelösten Schmelze 0.55 g verharzten Rückstand, der weder durch Krystallisation, noch durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann. Durch Ansäuern wird eine dunkelgefärbte Säure (2.5 g) erhalten, die durch Umfällen 2.35 g Benzoesäure (Schmp. 122°) gibt (96% d. Th.).

3.5-Dichlor-benzophenon.

3.5-Dichlor-benzalbromid: 21.3 g 3.5-Dichlor-toluol²⁷) werden unter Belichtung mit einer 500-Watt-Lampe in einer Glasschliffapparatur bei 170–180° innerhalb von 4 Stdn. mit 14.5 ccm Brom versetzt. Das erstarrende Reaktionsprodukt wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 37 g (88% d. Th.); Schmp. 64°.

0.2025 g Sbst.: 0.4200 g (AgCl + AgBr) und 0.3635 g AgCl²⁸).

$C_8H_4Cl_2Br_2$. Ber. Br 50.20, Cl 22.25. Gef. Br 50.15, Cl 22.10.

²⁴) W. Körner, Gazz. chim. Ital. **4**, 341; J. Narbutt, B. **52**, 1031 [1919].

²⁵) Th. de Crauw, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 753 [1931]; J. Ganzmüller, Journ. prakt. Chem. [2] **138**, 311 [1933]. ²⁶) Bull. Soc. chim. France [4] **21**, 217 [1917].

²⁷) F. Asinger u. G. Lock, Monatsh. Chem. **62**, 344 [1933].

²⁸) F. Böck u. G. Lock, Chem. Fabrik **7**, 406 [1934].

3.5-Dichlor-benzaldehyd²⁷⁾: 26 g 3.5-Dichlor-benzaldehyd werden durch 2-stdg. Rühren mit einem Gemisch von 100 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) und 10 ccm Oleum (mit 65% Anhydrid) bei 80—85° verseift. Durch Aufgießen auf Eis wird der Aldehyd abgeschieden und durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung von Säure befreit. Ausb. 11.1 g 3.5-Dichlor-benzaldehyd vom Schmp. 66°, aus Ligroin (78% d. Th.). Aus der Sodalösung werden 0.8 g 3.5-Dichlor-benzoesäure (Schmp. 184°) erhalten.

3.5-Dichlor-benzhydrol: Auf gleiche Weise wie bei dem 2.4-Isomeren werden aus 9.5 g 3.5-Dichlor-benzaldehyd 10.1 g erstarrendes Vakuumdestillat erhalten, das nach Krystallisation aus Ligroin den Schmp. 60° zeigt. Ausb. 86% d. Th.; Sdp.₂₀ 217—218°.

0.2031 g Sbst.: 0.2295 g AgCl.

$C_{12}H_{10}OCl_2$. Ber. Cl 28.03. Gef. Cl 27.95.

3.5-Dichlor-benzophenon: 4.4 g 3.5-Dichlor-benzhydrol werden in Essigsäure mit Chromtrioxyd oxydiert, wobei 3.3 g 3.5-Dichlor-benzophenon vom Schmp. 65°²⁹⁾ erhalten werden (75% d. Th.).

Spaltung: 2.51 g (0.01 Mol) 3.5-Dichlor-benzophenon geben durch Destillation 0.2 g *m*-Dichlor-benzol (Sdp.₇₄₁ 171°; Schmp. —24°²⁴⁾). Durch Ansäuern und Ausäthern der gelösten Schmelze werden 1.3 g Rohsäure (Schmp. 115—118°) erhalten, die durch Auskochen mit Wasser von harzigen Anteilen befreit werden. Ausb. 0.81 g Benzoesäure vom Schmp. 122° (67% d. Th.). Aus den Mutterlaugen kann keine Dichlor-benzoesäure abgeschieden werden.

2.3.4.5.6-Pentachlor-benzophenon.

1.2 g 2.3.4.5.6-Pentachlor-benzophenon³⁰⁾ geben durch Ausäthern der gelösten Schmelze 0.4 g Pentachlor-benzol (Schmp. 85°, aus Alkohol). Die alkalische Lösung wird angesäuert, zum Kochen erhitzt und heiß von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Aus dem Filtrat werden durch Ausäthern und Krystallisation aus Wasser 0.35 g Benzoesäure (Schmp. 121°) erhalten (85% d. Th.).

2-Nitro-benzophenon.

2.3 g (0.01 Mol) 2-Nitro-benzophenon³¹⁾ werden wie oben 1.5 Stdn. mit dem Ätzalkaligemisch auf 205° (im Bade) erhitzt. Die gelöste Schmelze gibt durch Ausäthern 0.5 g erstarrenden Ätherrückstand, der auf Ton aufgestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert wird; er erweist sich als Azobenzol (Schmp. u. Misch-Schmp. 68°). Die erhaltene Säure wird durch Filtrieren ihrer heißen, wäßrigen Lösung von öligen Anteilen befreit. Ausb. an reiner Benzoesäure (Schmp. 121°) 0.7 g (57% d. Th.).

3-Nitro-benzophenon³¹⁾.

Auf ähnliche Weise wie beim 2-Nitro-Derivat wird eine dunkle, nach Ammoniak riechende Schmelze erhalten, aus der wie oben 0.65 g Benzoesäure (53% d. Th.) abgetrennt werden können.

²⁹⁾ W. A. Waters, Journ. chem. Soc. London 1929, 2106.

³⁰⁾ G. Lock, B. 72, 304 [1939].

³¹⁾ R. Geigy u. W. Königs, B. 18, 2400 [1885].