

33. Walter Theilacker: Notiz über stereoisomere 2.4-Dinitro-phenylhydrazone des *p*-Chlor-benzophenons.

(Eingegangen aus Tübingen am 19. Oktober 1948.)

Es werden 2 *cis*, *trans*-Isomere *p*-Chlor-benzophenon-2.4-dinitro-phenylhydrazone beschrieben.

In der Literatur wird verschiedentlich über Unstimmigkeiten bei den Schmelzpunkten von 2.4-Dinitro-phenylhydrazonen berichtet¹⁾. Es ist nicht anzunehmen, daß diese Differenzen immer auf unreine Substanzen zurückzuführen sind, sie werden vielmehr bei Aldehyden und unsymmetrischen Ketonen in vielen Fällen darauf beruhen, daß Gemische von Stereoisomeren vorliegen. In der Tat ist dies auch in einzelnen Fällen nachgewiesen, so von H. Brederock²⁾ bei Furfural und einigen seiner Abkömmlinge und von W. Dirschel³⁾ und H. Nahm³⁾ beim Äthyl-isopropyl-keton.

Es ist uns nun auch gelungen, bei einem einfachen aromatischen Keton, dem *p*-Chlor-benzophenon, die beiden stereoisomeren 2.4-Dinitro-phenylhydrazone zu isolieren. Setzt man dieses Keton mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure um, so erhält man ein Hydrazongemisch vom Schmp. 195–204°. Ein Versuch, dieses Gemisch durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd zu trennen, führte zu keinem Erfolg. Kocht man es jedoch häufig mit Alkohol aus, so erhält man einen Rückstand vom Schmp. 226–227°, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 229–230° schmilzt. Das so hergestellte α -2.4-Dinitro-phenylhydrazon bildet orangefarbene Kryställchen, die zu Drusen und Krystall-skoliten verwachsen sind. Die aus den alkoholischen Extrakten erhaltenen Fraktionen ergaben nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform eine Spitzfraktion vom Schmp. 219 bis 220°, die nach weiterem mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 223–224° schmilzt. Dieses β -2.4-Dinitro-phenylhydrazon krystallisiert mit 1 Mol. Krystall-chloroform und bildet orangefarbene, rautenförmige Täfelchen, die rasch verwittern. Die Mischung beider Stoffe schmilzt bei 195–205°.

Da sich bei der Darstellung beide Hydrazone gleichzeitig bilden und die Mischung beider eine erhebliche Schmelzpunktserniedrigung gibt, ist Dimorphie ausgeschlossen; es kann sich daher nur um stereoisomere Verbindungen handeln.

Es wäre an sich noch denkbar, daß in dem Ausgangsketon *o*-Chlor-benzophenon enthalten gewesen wäre, und das eine Isomere in Wirklichkeit das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *o*-Chlor-benzophenons darstellt. Es wurde deshalb dieses Hydrazon gewonnen und dabei die Beobachtung gemacht, daß sich unter den oben angeführten Bedingungen aus *o*-Chlor-benzophenon kein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon bildet. Erst nach stundenlangem Erhitzen erhält man ein Gemisch des Hydrazons mit unverändertem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin. Man stellt deshalb dieses Hydrazon besser nach O. L. Brady⁴⁾ in alkoholischer Lösung unter Zusatz von konz. Schwefelsäure bei gewöhnl. Temperatur her. Nach dem Umkrystallisieren aus Butanol erhält man orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 169–171°, klar bei 173°⁵⁾, die mit dem α - und mit dem β -2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *p*-Chlor-benzophenons eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung ergeben.

α -*p*-Chlor-benzophenon-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 229–230°.

$C_{15}H_{13}O_4N_2Cl$ (396.6) Ber. Cl 8.94 Gef. Cl 8.66 (ter Meulen).

β -*p*-Chlor-benzophenon-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 223–224°. Zur Analyse wurde bei 77°/15 Torr getrocknet.

$C_{15}H_{13}O_4N_2Cl + CHCl_3$ (516.2) Ber. $CHCl_3$ 23.1 Gef. $CHCl_3$ 23.0.

$C_{19}H_{15}O_4N_2Cl$ (396.8) Ber. Cl 8.94 Gef. Cl 8.70.

1) Z. B. N. R. Campbell, *Anal. Chem.* **61**, 391 [1936] (C. 1936 II, 2184); C. F. H. Allen und J. H. Richmond, *Journ. org. Chem.* **2**, 222 [1937] (C. 1938 I, 1345).

2) B. **65**, 1833 [1932], **70**, 802 [1937].

3) B. **78**, 448 [1940]; da die eine Form keinen Schmelzpunkt besitzt, sondern beim Erhitzen in die andere Form übergeht, ist noch nicht erwiesen, ob es sich um Stereoisomerie oder nur um Dimorphie handelt.

4) *Journ. chem. Soc. London* **1931**, 756.

5) Ob auch in diesem Fall ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegt, wurde nicht untersucht.