

Über *o*-Benzoylphenol

von

Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1896.)

Durch später mitzutheilende Spaltungsversuche des Cyclophenylenbenzylidenoxyds¹ wurde ich veranlasst auch das Verhalten von Phenylindoxazen gegen Jodwasserstoffsäure zum Gegenstand weiterer Untersuchungen zu machen.

Von Anfang an schien es möglich, dass diese Säure ähnlich reducirend wirken könnte wie Natrium in alkoholischer Lösung und dass dabei *o*-Phenobenzylamin² entsteht, welches durch die stets in grossem Überschusse vorhandene Jodwasserstoffsäure in dieselben Endproducte wie bei der Behandlung des ringförmigen Körpers mit JH gespalten würde. Da indessen die Reaction nicht in der angedeuteten Weise verläuft und auch sonst etwas abweichend erscheint, so habe ich dieselbe näher untersucht.

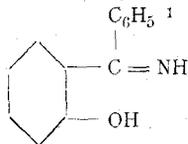
Der Verlauf der Reaction war folgender:

20 g Phenylindoxazen werden mit 80–100 cm³ rauchender Jodwasserstoffsäure ($D = 1.70$) und etwa 10 g rothem Phosphor in ein Einschmelzrohr gebracht und im Paraffinbad auf 140–160° erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die in Säuren

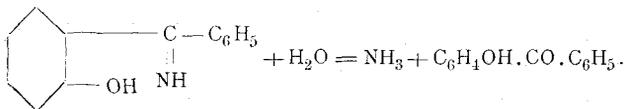
¹ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. CIV, Abth. II, b, April 1895.

² Ebendasselbst, Bd. CIII, Abth. II, b, November 1894.

nicht lösliche Substanz zu erweichen, färbt sich rasch unter Jodausscheidung tief braun, und nach kurzer Zeit ist der ganze Röhreninhalt ebenso gefärbt. Nach weiteren 6—7 Stunden tritt allmähliche Entfärbung ein, und die Bildung zweier Schichten wird bemerkbar. Die obere bildet ein dickes Öl, der untere Theil besteht aus Jodwasserstoffsäure und enthält keine organischen Substanzen, wohl aber Jodammonium. Sehr wahrscheinlich wird bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure der Ring aufgespalten, und bildet sich intermediär ein unbeständiges Dihydroproduct von folgender Zusammensetzung:

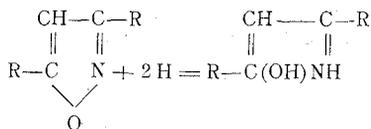


welches sich sofort mit Wasser in Ammoniak und *o*-Benzoylphenol umsetzt.



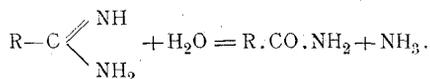
Diese Gleichung scheint auf den ersten Blick etwas befremdend. Wenn man Körperclassen in Betracht zieht, in deren Structurformel man aber gleichfalls eine Imidgruppe annimmt, wie z. B. die Amidine,² so bildet die vorliegende Reaction hiezu einen analogen Vorgang, da die letzteren sich mit Wasser geradeso umsetzen.

¹ Bei der Reduction der analog constituirten Isoxazole wird gleichfalls durch den sich anlagernden Wasserstoff eine Sprengung des Ringes zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom bewirkt.



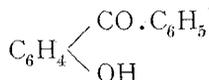
Siehe Claisen, Berl. Ber. XXIV, S. 3912.

² Vergl. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate. 1892, S. 152.



Um alles Indoxazen der Reaction zuzuführen, empfiehlt es sich, eine etwas stärkere Säure (1·70) anzuwenden. Nach dem Öffnen wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthers versetzt man die so erhaltene Flüssigkeit mit einer annähernd berechneten Menge Natriumalkoholat¹ und erwärmt einige Zeit am Wasserbad unter fortwährendem Rühren. Die Masse erstarrt bald und bildet kleine, gelbe, verfilzte Nadeln. Man lässt dieselbe im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure so lange stehen, bis das Ganze hart geworden ist. Nach dem Zerkleinern wird in einem Soxlet'schen Extractionsapparat mit trockenem, möglichst alkoholfreiem Äther etwa 1½ Stunden digerirt, bis das Gemenge erschöpft erscheint. (Der Zweck dieser Extraction war eine in Äther eventuell lösliche Verunreinigung zu entfernen.) Während des Digerirens, namentlich aber beim Abkühlen, fällt aus der ätherischen Lösung eine kleine gelbe Nadelchen bildende Substanz aus, die man rasch filtrirt, mit trockenem Äther auswäscht und sofort im Vacuum trocknet. Die Substanz ist in Lauge löslich und tritt hiebei eine charakteristische Gelbfärbung der Lösung ein, die auf Zusatz von Säure sofort verschwindet. Diese Verbindung stellt dann das Natriumderivat des *o*-Benzoylphenols² dar. Um hieraus letzteres zu isoliren, versetzt man eine wässrige Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure; nach dem Ausschütteln mit Äther etc. erhält man ein fast farbloses Öl, das sich als das

***o*-Benzoylphenol (*o*-Oxybenzophenon)**



¹ Man bereitet dasselbe, indem man circa 5 g metallisches Natrium in Alkohol löst und auf 250 cm³ bringt.

² *p*-Benzoylphenol wurde bereits von Döbner, Ann. 210, 275 durch Behandeln von *p*-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure dargestellt. Dasselbe zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzol und *p*-Oxybenzoesäure. — Siehe weiter Döbner und Stackmann, Berl. Ber. XI, S. 2268.

erwies; dasselbe ist im Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Eisessig u. dergl. In der Kälte wird es namentlich bei Gegenwart von geringen Mengen Äther rasch fest und bildet blättchenartige Krystalle, die scharf bei 36° schmelzen. Der Siedepunkt liegt sehr hoch. Im luftverdünnten Raume bei 560 mm geht die Substanz bei etwa 250° unzer setzt über.

Dieses Phenol hat einen scharfen eigenthümlichen Geruch. Wie schon erwähnt löst es sich in überschüssigen Alkalien mit gelber Farbe, nicht hingegen in kohlen sauren Alkalien. Die Verbindungen mit Ca, Ba sind auch gelb gefärbt, im Wasser schwer löslich, doch scheinen alle diese Derivate mit Wasser leicht zu dissociiren. Von verdünnter Salpetersäure wird es in der Wärme heftig angegriffen. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen dasselbe in der Kälte leicht auf unter Bildung von leicht zersetzlichen explosiven Nitroderivaten. Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man leicht Salicylsäure.

Die Analyse der Krystalle ergab folgende Werthe:

$0\cdot1637\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4710\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0768\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gefunden.
C	78·46	78·78
H	5·21	5·05

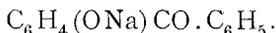
Der mit Äther extrahirte Rückstand wird mit Säure zersetzt und scheidet sich beim Aufnehmen mit Äther und Abdestilliren desselben in der Kälte als ein fester Körper aus, der im Schmelzpunkte sowie allen anderen Eigenschaften mit dem beschriebenen *o*-Benzoylphenol identificirt wurde.

Über *o*-Benzoylphenol liegen auch schon einige wenige, allerdings sehr dürftige Angaben¹ vor.

¹ Fritz Heiber gibt an (Ber. XXIV, S. 3685), dieses Keton (Schmelzpunkt 41°) als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phenylchloroform auf alkalische Phenollösung erhalten zu haben; allerdings scheint seine Substanz nicht ganz rein gewesen zu sein, da die vollständig gereinigte scharf bei 36° schmilzt, weshalb er auch ihre Ketonnatur nicht charakterisiren konnte. — Siehe auch Fritz Heiber, Inauguraldissertation, Rostock, 1891.

Zur besseren Charakterisirung dieses Ketophenols habe ich noch einige Derivate dargestellt. Die meisten sind ziemlich gut beschaffen. Da dieses Phenol gleichzeitig auch Keton ist, so wurden nach beiderlei Richtungen Versuche gemacht.

Natriumverbindung



Die Darstellung ist bereits oben erwähnt. Die reine Substanz löst sich im Wasser erst auf Zusatz einer kleinen Menge Lauge. Durch starke Lauge findet Ausscheidung statt. Alkohol löst leicht, Äther schwer, doch kann man die Verbindung aus ersterem Mittel ganz gut umkrystallisiren; sie enthält Alkohol gebunden, der durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden konnte, und zersetzt sich leicht beim Erhitzen.

0·3853 g Substanz gaben 0·1050 g Na_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NaO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Na.....	8·82	8·64

Bromderivat



Wird eine alkoholische Lösung dieses Ketophenols mit einer solchen von Brom in Chloroform versetzt, so wird dasselbe unter Wärmeentwicklung absorbirt. Sobald freies Brom vorwaltet, lässt man einige Zeit stehen, verdunstet den grössten Theil des Chloroforms und fügt Alkohol hinzu. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol erhält man prächtige, kleine, schwach grün gefärbte Nadelchen, die in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich sind und aus diesem gut auskrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 126°. In Chloroform ist die Substanz leicht löslich, sie gibt mit Alkalien etc. Verbindungen.

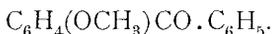
0·4720 g gaben, mit Ätzkalk geglüht, 0·5005 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9Br_2O_2$
Br.....	45·12	44·97

Das gewöhnliche Phenol hat bekannterweise grosse Neigung, Trisubstitutionsproducte zu bilden. Da im vorliegenden Fall ein Wasserstoff durch Benzoyl vertreten ist, so findet der Eintritt von nur zwei Bromatomen leicht seine Erklärung.

Methyläther



Entsteht aus einer alkoholischen Kalilösung des Phenols und Jodmethyl bei 100°. Nach Entfernung des Alkohols wird die alkalische Lösung ausgeäthert und lässt dann ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das in Wasser und Alkalien unlöslich ist, sich in Alkohol, Äther etc. leicht löst und weder in der Kälte, noch bei wochenlangem Stehen fest wird.

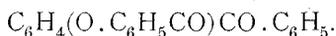
Analyse:

0·1735 g Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5060 g CO_2 und 0·0958 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$
C.....	79·54	79·25
H.....	6·13	5·70

Benzoyläther



Derselbe ist nach der Methode von Baumann-Schotten leicht darstellbar. Nach beendeter Reaction erhält man nach der Extraction mit Äther ein blassgelbes Öl, das alle Eigenschaften eines Äthers besitzt, mit Ausnahme von Wasser und Alkalien

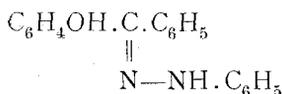
in den gewöhnlichen Lösungsmitteln zerfließlich ist und auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

0·1889 g Substanz gaben 0·5531 g CO₂ und 0·0825 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₄ O(C ₇ H ₅ O) ₂
C	79·85	79·47
H	4·79	4·63

Phenylhydrazon



Dieses für den ketonartigen Charakter des *o*-Benzoylphenols wichtige Derivat erhält man, wenn man gleiche Gewichtstheile Phenylhydrazin mit dem Ketophenol einige Zeit auf etwa 150° erhitzt. An dem Entweichen von Wasser kann der Verlauf der Reaction leicht verfolgt werden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwa der doppelten Menge Weingeist, wobei das Ganze nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abfiltrirt und mit Weingeist ausgewaschen hinreichend rein ist. Im Wasser, Säuren und Alkalien ist das Hydrazon unlöslich, in kaltem Weingeist, Äther sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, Benzol. Aus ersteren Mitteln krystallisirt das Derivat in prächtigen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden Prismen, die Neigung zur Sternbildung zeigen und bei 155° scharf schmelzen.

0·3001 g Substanz gaben nach Dumas bei 750 mm und 20° 26·9 cm³ feuchten Stickstoff.

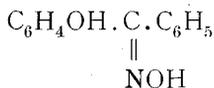
0·1615 g gaben bei der Elementaranalyse 0·4712 g CO₂ und 0·0849 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O
C	79·56	79·16
H	5·84	5·55
N	10·12	9·72

Die Bildung dieser beschriebenen Verbindung ist selbst bei Anwendung geringer Mengen Substanz leicht zu beobachten und erfolgt schon beim Kochen einer alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin. Man kann in Folge dessen die Anwesenheit kleiner Mengen des Ketons leicht erkennen.

Oxim



Wie voraussichtlich wirkt auch Hydroxylamin auf dieses Keton in der bekannten Weise ein. Man operirt am besten, indem man die alkalische Lösung des Ketophenols mit einem Überschusse von Hydroxylaminchlorhydrat längere Zeit am Wasserbade digerirt, dann einige Zeit hindurch am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten und Neutralisiren mit Salzsäure erfolgt die Ausscheidung einer festen krystallinischen Verbindung, die aus Äther umkrystallisirt in Lauge löslich ist, die Fehling'sche Lösung nicht reducirt und im Capillarrohre bei 133—134° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. 0·1636 g Substanz gaben 0·4405 g CO₂ und 0·0798 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ NO ₂
C	73·43	73·23
H	5·42	5·16