

sorgfältige Reinigung bis auf 124° treiben konnten) in allen Punkten zutreffend.

6.1 g davon wurden mit 7 g Natrium-malonsäure-dimethylester und 120 ccm Äther 45 Stdn. gekocht. Beim Aufarbeiten fanden wir in der ätherischen Schicht noch fast 5 g unverändertes Keton. Aus dem wässrigen Auszug fällte Salpetersäure den rohen 4-Benzoyl-2-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester als zähflüssiges dunkelbraunes Öl, das auch bei tagelangem Aufbewahren im Eisschrank nicht fest wurde. Wir verwandelten ihn deshalb durch zweistündiges Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure in



die wir nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmp. 142° erhielten.

0.1531 g Sbst.: 6.6 ccm N (14°, 754 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 4.91. Gef. N 5.09.

VII. 3-Nitro-6-brom-benzophenon (VI)¹⁾

endlich hatte bei einem unter ganz denselben äußeren Bedingungen angesetzten Versuch nach 60-stündiger Erhitzungsdauer überhaupt noch nicht in nachweisbarem Umfange mit Natrium-malonester reagiert.

285. P. J. Montagne: Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogen-amino-benzophenone (und -benzhydrole). (Dritte Mitteilung über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone)²⁾.

[Mitt. aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Leiden.]

(Eingegangen am 16. August 1916.)

Die Untersuchungen über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf substituierte Benzophenone, welche dasselbe Atom oder dieselbe Gruppe einmal oder mehrere Male enthalten, haben erwiesen, daß die Wirkung eine verschiedene sein kann, je nach der Art, der Zahl und der Stellung der eingeführten Substituenten. Es können verschiedene Fälle auftreten:

¹⁾ Dargestellt ebenfalls nach der Vorschrift von Schöpff, I. c.

²⁾ Erste und zweite Mitteilung R. 27, 327 [1908]; 31, 298 [1912].

1. daß das Benzophenon sich spaltet in Benzoësäure und Benzol, bzw. in deren Derivate;
2. daß die .CO-Gruppe zu .CH(OH). reduziert wird;
3. daß Atome im Benzolkerne durch Wasserstoff ersetzt werden;
4. daß entweder das Benzophenonderivat unverändert bleibt, oder daß die Veränderung langsamer vor sich geht, wodurch nach der gewohnten Einwirkungsdauer (ungefähr 2×8 Stunden) sich neben dem Reaktionsprodukt noch unverändertes Ausgangsmaterial vorfindet.

Ob in jedem einzelnen Fall eine Reaktion stattfinden, und welcher Art dieselbe sei wird, steht im Zusammenhang mit der Art, der Zahl und der Stellung der eingeführten Atome und Gruppen.

Ich werde mich darauf beschränken, hier nur den Einfluß der Amino-Gruppen und der Halogen-Atome darzutun.

Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Benzophenon wurde dieses zu Benzhydrol reduziert.

Bei den Amino-benzophenonen wird durch die Einführung der Amino-Gruppe(n) die Reduktion der CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe verzögert; die Verzögerung kann so bedeutend sein, daß das Reduktionsprodukt überhaupt nicht aufzufinden ist. Scheinbar tritt hier also keine Verzögerung, sondern eine richtige Verhinderung auf. Dennoch möchte ich auch in diesem Fall lieber Verzögerung als Verhinderung sagen, weil mir dieses theoretisch richtiger vorkommt, und auch die gänzliche Abwesenheit des Reduktionsproduktes sich schwerlich beweisen läßt. Sehr kleine Mengen ließen sich wohl schwerlich aus den Mutterlaugen isolieren, und überdies erleiden die Amino-benzophenone durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge mehr oder weniger eine Zersetzung unter Bildung harzartiger Produkte, welche das Isolieren kleiner Mengen der Benzhydrole verhindern könnten.

Bei:
 2-Amino-benzophenon,
 4-Amino-benzophenon,
 2,2'-Diamino-benzophenon, und
 4,4'-Bis-[dimethyl-amino]-benzophenon

wurden keine Reduktionsprodukte gefunden, und dieselben waren, außer einer größeren oder geringeren Bildung von harzartigen Produkten, unverändert geblieben.

Beim 3-Amino-benzophenon wurde neben dem 3-Amino-benzhydrol, welches das Hauptprodukt bildet, ein geringes Quantum unverändertes 3-Amino-benzophenon gefunden¹⁾.

Das Reaktionsprodukt des 3,3'-Diamino-benzophenons bestand aus einer Mischung von 3,3'-Diamino-benzhydrol und unverändertem 3,3'-Diamino-benzophenon.

¹⁾ Siehe eine demnächst erscheinende Abhandlung im Rec. trav. chim. P.-B.

Hieraus ersehen wir, daß die Amino-Gruppen die Reduzierbarkeit der CO-Gruppe stark herunterdrücken; wie weit dieser Einfluß geht, hängt mit der Zahl und der Stellung dieser Gruppen zusammen.

Bei den Halogen-benzophenonen findet stets eine Reduktion der CO-Gruppe statt; dieselben verhalten sich in dieser Hinsicht ebenso wie das Benzophenon. Die Halogen-Atome selber können, mehr oder weniger vollständig, durch Wasserstoff ersetzt werden; Art und Stellung des Halogen-Atoms haben auch hier wieder großen Einfluß.

Die Ergebnisse bei den Brom-benzophenonen waren folgende:

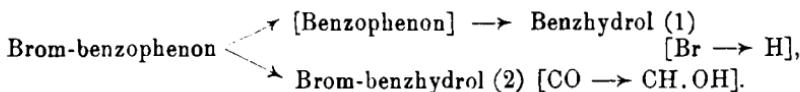
Wird das 2-Brom-benzophenon mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so entsteht das Benzhydrol; das Brom-Atom ist also durch Wasserstoff ersetzt, und die CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe reduziert worden. Auch das 2,6-Dibrom-benzophenon ergibt Benzhydrol; aus 2,4-Dibrom-benzophenon entsteht 4-Brom-benzhydrol, und aus 2,4,6-Tribrom-benzophenon ebenfalls 4-Brom-benzhydrol. Das 4-Brom-benzophenon wandelt sich in 4-Brom-benzhydrol um und das 3-Brom-benzophenon in 3-Brom-benzhydrol. Hieraus läßt sich schließen, daß das *ortho*-ständige Brom-Atom durch Wasserstoff ersetzt wird, das *meta*- und *para*-ständige hingegen nicht, indem zugleich die CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe reduziert wird.

Im Einklang mit diesen Ergebnissen steht, daß aus 4,4'-Dibrom-benzophenon 4,4'-Dibrom-benzhydrol erhalten wurde. Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes hat sich jedoch herausgestellt, daß sich neben dem 4,4'-Dibrom-benzhydrol ein anderes Produkt mit niedrigerem Schmelzpunkt gebildet hatte, jedoch in so geringer Menge, daß dasselbe nicht rein erhältlich war. Da nun in der Kalilösung Brom nachweisbar war, lag die Annahme nahe, daß auch bei der *para*-Bromverbindung eine kleine Menge Brom durch Wasserstoff ersetzt worden war, wobei dann 4-Brom-benzhydrol oder Benzhydrol (oder beides) entstanden wären.

Zur Erhaltung einer größeren Menge dieses Produktes zwecks möglicher Reindarstellung wurde statt zwei, vierzehn Tage erhitzt. Merkwürdigerweise erwies sich bei der Verarbeitung, daß das bei niedrigerer Temperatur schmelzende Produkt sich nicht in größerer Menge gebildet hatte, wie auch augenscheinlich die Menge des abgespaltenen Broms sich nicht vermehrt hatte. Dieses ließ sich nur dadurch erklären, daß die Ersetzung von Brom durch Wasserstoff bloß im Anfang stattfand, d. h. als noch Dibrom-benzophenon anwesend war; nachher, als alles zu Dibrom-benzhydrol reduziert war, fand keine weitere Abspaltung statt; längeres Erhitzen konnte deshalb nichts mehr auswirken.

Um festzustellen, ob diese Annahme allgemein gültig wäre, wurde das 2-Brom-benzhydrol der Einwirkung alkoholischer Kalilauge unterzogen. Dabei zeigte es sich, daß, während das 2-Brom-benzophenon zu Benzhydrol wird, und daher das Brom gänzlich (oder wenigstens fast gänzlich) durch Wasserstoff ersetzt wird, das 2-Brom-benzhydrol unter den gleichen Umständen gänzlich unverändert bleibt: es wird sogar keine Spur Brom abgespalten. Auch das Verhalten des 3-Brom- und des 4-Brom-benzophenons und der daraus abgeleiteten Brom-benzhydrole ist gänzlich im Einklang mit diesen Annahmen. Zwar entstehen, wie erörtert worden ist, aus beiden Brom-benzophenonen die korrespondierenden Brom-benzhydrole, doch war auch hier in der Kalilösung eine geringe Menge Brom nachweisbar¹⁾; die beiden Brom-benzhydrole hingegen spalten unter den gleichen Umständen keine Spur Brom ab.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Brom-benzophenon zwei Reaktionen nebeneinander stattfinden, und zwar:



Hieraus folgt:

- a) wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{CO} \rightarrow \text{CH} \cdot \text{OH}$ (bei Brom-benzophenon) größer ist als die von $\text{Br} \rightarrow \text{H}$, so wird viel Brom-benzhydrol und weniger (oder wenig oder gar kein) Benzhydrol entstehen;

b) wenn hingegen die Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{Br} \rightarrow \text{H}$ größer ist, als die von $\text{CO} \rightarrow \text{CH} \cdot \text{OH}$ (bei Brom-benzophenon), so wird viel Benzhydrol und weniger (oder wenig oder gar kein) Brom-benzhydrol entstehen.

Ein Beispiel zum Fall a bilden das 3- und das 4-Brom-benzophenon; zum Fall b das 2-Brom-benzophenon und das 2,6-Dibrom-benzophenon. Das 2,4-Dibrom-benzophenon, sowie das 2,4,6-Tribrom-benzophenon können als Beispiel eines Benzophenons gelten, dessen Verhalten sich teils nach a, teils nach b klassifizieren läßt. Daraus, daß nur das 4-Brom-benzhydrol gefunden wurde, läßt sich folgern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{Br} \rightarrow \text{H}$ beim 2-Br und beim 6-Br größer, beim 4-Br jedoch kleiner ist als die Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{Br} \rightarrow \text{H}$ beim 2-Br und beim 6-Br.

¹⁾ Mutmaßlich hat auch hier eine Ersetzung des Broms durch Wasserstoff stattgefunden; die Reaktion findet jedoch in so geringem Maße statt, daß das Reaktionsprodukt sich nicht isolieren ließ, daher ließ sich der Beweis dafür nicht liefern.

digkeit von $\text{CO} \rightarrow \text{CH}(\text{OH})$. Wahrscheinlich (der oben erörterten Theorie gemäß) ist auch das Benzhydrol entstanden, jedoch in geringer Menge, zu gering, als daß es sich isolieren lassen.

Die Ergebnisse belehren uns gleichfalls, daß aus der Tatsache, daß 2-Brom-benzophenon hauptsächlich in Benzhydrol, 4-Brom-benzophenon hauptsächlich in Brom-benzhydrol übergeht, keineswegs gefolgt werden darf, daß das *ortho*-ständige Brom-Atom leichter ersetzbar ist, als das *para*-ständige; sie geben, wie gesagt, nur an, daß die Substitution des Brom-Atoms durch Wasserstoff in dem 2-Brom-benzophenon mit größerer Geschwindigkeit vor sich geht, als die Reduktion der CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe ebendaselbst; daß dagegen die Substitution des Brom-Atoms im 4-Brom-benzophenon langsamer stattfindet, als die Reduktion der CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe ebendaselbst. Da die Stellung des Brom-Atoms im Benzolkerne die Geschwindigkeit der Reduktion beeinflussen wird, so wird dieselbe beim *o*-Brom-benzophenon eine andere sein, als beim *p*-Brom-benzophenon. Aus dem Quantum des abgespaltenen Broms wird sich nicht auf größere oder geringere Substitutionsfähigkeit durch Wasserstoff schließen lassen, dasselbe kann nur maßgebend sein für das Verhältnis der beiden Reaktionen $\text{CO} \rightarrow \text{CH}(\text{OH})$ und $\text{Br} \rightarrow \text{H}$ in demselben Molekül. Der beobachtete Unterschied im Verhalten der Brom-benzophenone und der Brom-benzhydrole ergibt ein sehr merkwürdiges Beispiel für den Einfluß, welchen verschiedene Gruppen auf dasselbe Atom ausüben können: ist an die Brom-phenylgruppe die Gruppe $\text{CO.C}_6\text{H}_5$ gebunden, so ist das Brom durch Wasserstoff ersetzbar; ist jedoch daran die Gruppe $\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$ gebunden, so verhindert diese die Reaktion gänzlich.

Nun ist die Frage: Ist es gleichgültig, welche Gruppen oder Atome weiter noch in den Kernen anwesend sind? oder werden sich Atome oder Gruppen einführen lassen, deren Einfluß dahin geht, daß jener scharfe Gegensatz zwischen dem Einfluß der CO- und der CH(OH)-Gruppe ausgeglichen wird? Letzteres scheint in der Tat der Fall zu sein. Das Merkwürdige begibt sich, daß, während aus (4) $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$ durch alkoholische Kalilauge keine Spur von Brom abgespalten wird, aus (4) $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CHOH.C}_6\text{H}_4.\text{Br}$ (4) unter den gleichen Umständen eine zwar geringe, jedoch deutlich wahrnehmbare Menge Brom abgespalten wird¹⁾.

Die Untersuchungen über den Einfluß der alkoholischen Kalilauge auf die Chlor- und Jod-Derivate des Benzophenons ergaben Folgendes:

¹⁾ Da das Quantum abgespaltenen Broms äußerst gering war, ließ sich nicht feststellen, ob hier eine Substitution von Brom durch Wasserstoff stattgefunden hat, oder ob andere Reaktionen aufgetreten sind.

Die Chlor-Atome wurden in geringerem Maße durch Wasserstoff ersetzt, als die Brom-Atome, die Jod-Atome jedoch in größerem Maße. Nicht nur das *o*-Jod-, sondern auch das *p*-Jod-benzophenon geht in Benzhydrol über¹⁾. Das 2-Chlor-benzophenon hingegen bildet 2-Chlor-benzhydrol; es wird nur eine kleine Menge Chlor abgespalten; das 4-Chlor-benzophenon bildet 4-Chlor-benzhydrol unter Abspaltung einer sehr kleinen Menge Chlor; das 3-Chlor-benzophenon bildet 3-Chlor-benzhydrol, ohne auch nur die geringste Menge Chlor abzuspalten. Das 4,4'-Dichlor-benzophenon bildet 4,4'-Dichlor-benzhydrol unter Abspaltung einer kleinen Menge Chlor.

Wie verhalten sich nun die Benzophenone, welche gleichzeitig Halogen-Atome und Amino-Gruppen enthalten? Theoretisch wären zwei Fälle möglich, nämlich:

Erstens kann auch hier die Amino-Gruppe ihren Einfluß geltend machen, so daß auch bei den Halogen-amino-benzophenonen die CO-Gruppe nicht oder viel langsamer reduziert wird. In diesem Fall kann entweder das Halogen-Atom völlig oder teilweise durch Wasserstoff ersetzt werden, oder es wird auch das Halogen-Atom den reaktionsverzögernden Einfluß der Amino-Gruppe erleiden können, wodurch keine oder keine nennbare Ersetzung stattfindet.

Zweitens könnte das Halogen den Einfluß der Amino-Gruppe neutralisieren, so daß die Reduktion der CO- zur CH(OH)-Gruppe bei den Amino-halogen-benzophenonen doch und in der üblichen Zeit vor sich geht; es könnte sich dann auch gleichzeitig eine oder keine Ersetzung des Halogens durch Wasserstoff ergeben; findet diese Ersetzung statt, so wird dieselbe der Reduktion der CO-Gruppe vorausgehen müssen, wenn sich auch bei den Amino-halogen-benzhydrolen zeigt, daß keine Halogen-Atome ersetzt werden, wie ja bei andern Benzhydrolen schon gefunden worden ist.

Das Experiment hat erwiesen, daß beide Fälle vorkommen können; das Ergebnis hängt mit der Zahl und der Stellung der Amino-Gruppen und Halogen-Atome zusammen, deren Einfluß auf das Verhalten der CO-Gruppe auch hier wieder sehr charakteristisch und höchst bemerkenswert ist. Es wurde gefunden:

1. Daß das 4-Amino-benzophenon durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge nicht reduziert wird; wird in den zweiten Benzolkern ein *para*-ständiges Chlor- bzw. Bromatom eingeführt, so ändert sich dieser nicht: beim 4-Amino-4'-chlor- und ebenso beim 4-Amino-4'-brom-benzophenon wird die CO-Gruppe nicht reduziert.

¹⁾ Über das *m*-Jod-benzophenon wird später berichtet werden.

Wird das 4-Amino-4'-chlor-benzophenon mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so spaltet sich nur eine geringe Menge Chlor ab; bei der entsprechenden Brom-Verbindung aber war die Menge des abgespalteten Broms ziemlich groß; auch hatten sich größere Mengen harzartiger Produkte gebildet. Es ließ sich nicht feststellen, ob hier wirklich eine teilweise Ersetzung des Broms durch Wasserstoff unter Bildung von 4-Amino-benzophenon stattgefunden hat, oder ob das 4-Amino-4'-brom-benzophenon sich unter Bildung von harzartigen Produkten zersetzt hat und das abgespaltene Brom von diesen Zersetzungprodukten herrührt. Es ließ sich kein anderes Produkt als das unveränderte Ausgangsmaterial isolieren.

2. Bei dem 3,3'-Diamino-benzophenon geht die Reduktion der CO-Gruppe unter dem Einfluß der beiden *meta*-ständigen Amino-Gruppen nur sehr langsam vonstatten; wird aber in jeden der beiden Benzol-Kerne ein *para*-ständiges Chlor- bzw. Bromatom eingeführt, so wird der reaktionshemmende Einfluß der Amino-Gruppen neutralisiert: das 3,3'-Diamino-4,4'-dichlor- und das 3,3'-Diamino-4,4'-dibrom-benzophenon verhalten sich der Reduktion gegenüber wie das Benzophenon selber¹⁾.

Über den Einfluß, welchen die Chlor- (bezw. Brom-) Atome haben, könnte sich zweierlei Ansicht geltend machen:

1. Die Chlor- (bezw. Brom-) Atome beschleunigen die Reduktion der CO-Gruppe, wodurch der verzögernde Einfluß der NH₂-Gruppen neutralisiert wird;

2. Die Chlor- (bezw. Brom-) Atome wirken so auf die NH₂-Gruppen ein, daß dieselben den reaktionsverzögernden Einfluß auf die Reduktion der CO-Gruppe verlieren.

Es läßt sich bis jetzt noch nicht feststellen, welche dieser beiden Ansichten der Wirklichkeit entspricht; es werden hierzu noch weit ausführlichere und besonders (soweit als möglich) quantitative Versuche angestellt werden müssen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, daß der reaktionsverzögernde Einfluß der beiden *meta*-ständigen Aminogruppen durch Einführung der beiden *para*-ständigen Chlor- (oder Brom-) Atome neutralisiert wird; es galt nun noch zu untersuchen, ob dieser Einfluß auch von einem Halogenatom ausgeübt werden kann. Zu diesem Zwecke wurde das 3,3'-Diamino-4-brom-benzophenon einer Erhitzung mit alkoholischer Kalilauge unterzogen. Es zeigte sich, daß es dabei in 3,3'-Diamino-4-brom-benzhydrol übergegangen war; daneben war

¹⁾ Die CO-Gruppe im 3,3'-Diamino-4,4'-dibrom-benzophenon läßt sich jedoch nicht durch jedes andere Reduktionsmittel ebensogut reduzieren: Natrium-amalgam in alkoholischer Lösung in der Kälte übt keinen Einfluß aus.

wahrscheinlich noch eine Spur unverändertes 3.3'-Diamino-4-brom-benzophenon anwesend (mit Bestimmtheit anzeigen ließ es sich nicht). Der Einfluß eines *para*-ständigen Bromatoms würde also nicht stark genug sein, um den Einfluß der beiden NH₂-Gruppen ganz zu neutralisieren.

Das 3.3'-Diamino-4.4'-dichlor-benzophenon spaltet beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge nur eine Spur Chlor ab; bei der entsprechenden Bromverbindung ist die Menge des abgespaltenen Broms viel größer. Das 3.3'-Diamino-4-brom-benzophenon spaltet ebenfalls eine ziemlich beträchtliche Menge Brom ab. Auch in diesen Fällen ließ sich nicht feststellen, ob eine regelmäßige Ersetzung von Brom durch Wasserstoff stattgefunden hatte, oder ob das Halogenatom von Zersetzungsprodukten herrührte.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge spaltet das 3.3'-Diamino-4.4'-dichlor-benzhydrol keine Spur Chlor ab; das 3.3'-Diamino-4.4'-dibrom-benzhydrol spaltet eine Spur Brom ab. Auch das 3.3'-Diamino-4-brom-benzhydrol spaltet eine Spur Brom ab.

Aus dem Vorhergehenden ersehen wir, daß es sich bisweilen um große, jedoch auch um kleine Unterschiede handelt. Es ist daher notwendig, die quantitative Seite des Problems mehr hervorzuheben, die Versuche zu wiederholen, indem stets das gleiche Kaliumhydroxyd verwendet wird, und alle weiteren Umstände gleich gemacht werden. Es muß dahin gebracht werden, daß die Produkte nicht nur neben einander angezeigt, sondern daß auch ihre respektiven Mengen festgestellt werden.

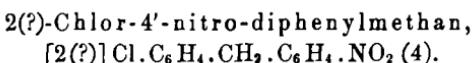
Experimenteller Teil. *

4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan,
(4) Cl.C₆H₄.CH₂.C₆H₄.NO₂ (4).

Eine Mischung von 34 g 4-Nitro-benzylchlorid, 40 ccm Chlorbenzol, 30 g Aluminiumchlorid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde während eines Tages im Wasserbade auf 60° erhitzt und dann in der bekannten Weise verarbeitet. Das rohe Chlor-nitro-diphenyl-methan ist eine Mischung von zwei Isomeren, darunter, übereinstimmend mit anderen Friedel-Craftsschen Synthesen, das 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan das Hauptprodukt, das 2-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan das Nebenprodukt bilden wird¹).

¹) Böeseken (R. 28, 107 [1904]) hat beide Produkte erhalten und isoliert und dafür die oben erwähnte Struktur angenommen; der Beweis für die angenommene Konstitution des 4-Chlor-4'-diphenylmethans wurde von mir bei dem daraus entstandenen Benzophenon geliefert. Siehe die folgende Abhandlung.

Zur Isolierung der *para*-Verbindung wurde die Mischung mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Das 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan läßt sich auch aus Petroleumäther (Sdp. 80—100°) umkristallisieren, aus dem es sich in feinen, langen Nadeln absetzt. Schmp. 104.5° (T. A. K.)¹⁾; Sdp.₁₉ 247° (T. A.).



Die alkoholische Mutterlauge, welche vom vorigen Produkt herührte, gab nach Abdampfung einen Rückstand, aus dem sich zuerst die oben erwähnte *para*-Verbindung in feinen Nadeln absetzte, dann neben dieser die *ortho*-Verbindung in größeren Krystallen von gedrengter Form, welche sich durch Aufschlemmung isolieren ließen. Die Reinigung erfolgte mittels Umkristallisierens aus Petroleumäther. Das 2-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan schmilzt bei 65° (T. A. K.); Sdp.₁₇ 234° (T. A.).

4-Chlor-4'-nitro-benzophenon²⁾, (4) Cl.C₆H₄.CO.C₆H₄.NO₂ (4).

a) Darstellung durch Oxydation des 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethans.

Die Oxydation geschah durch Kochen des 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethans in Essigsäurelösung mit Chromsäure; nach erfolgter Oxydation wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Das also entstandene 4-Chlor-4'-nitro-benzophenon schmolz bei 100^{3/4}° (T. A. K.).

b) Darstellung aus 4-Nitro-benzoylchlorid, Chlor-benzol und Aluminiumchlorid.

Eine Mischung von 10 g 4-Nitro-benzoylchlorid, 10 g Aluminiumchlorid und 10 ccm Chlorbenzol wurde im Ölbad auf 80° erhitzt und die Temperatur langsam bis auf 100° gesteigert. Die Aufarbeitung geschah in der bekannten Weise. Das erhaltene rohe Chlor-nitro-

¹⁾ Mit (T. A. K.) ist gemeint, daß ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliertes, verkürztes Thermometer benutzt wurde; (T. A.) deutet auf die Benutzung eines Thermometers nach Anschütz.

²⁾ Böeseken, R. 23, 107 [1904]. — Für die Konstitutionsbestimmung siehe die folgende Abhandlung.

benzophenon wurde aus Alkohol umkristallisiert, im Vakuum destilliert und aus Alkohol so oft umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. (Die alkoholischen Mutterlaugen [A.] wurden zusammengetan und für sich verarbeitet.) Schmp. $100\frac{3}{4}^{\circ}$ (T. A. K.); eine Mischung des Produktes mit dem nach a erhaltenen zeigte denselben Schmelzpunkt. Sdp.₁₂ 246° (T. A.); Ausbeute ca. 90%.

Die kristallographische Messung der Verbindung wurde von Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) freundlichst übernommen:

»Die Verbindung kristallisiert aus Essigester in hellgelben, flachen Nadeln, welche stark glänzende Flächen aufweisen. Die Winkelwerte schwanken jedoch stark bei den verschiedenen Individuen.

Triklin-pinakoidal.

$a : b : c = 1.166 : 1 : 0.995$.

$A = 119^{\circ} 27'$ $\alpha = 125^{\circ} 58'$

$B = 122^{\circ} 36'$ $\beta = 128^{\circ} 28'$

$C = 89^{\circ} 40'$ $\gamma = 68^{\circ} 22'$.

Beobachtete Formen:

c = {001}, breit und glänzend,

a = {100}, schmäler, aber ebenfalls gut reflektierend,

r' = {101}, gut meßbar,

s = {101}, sehr schmal und lichtschwach,

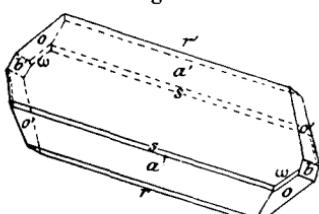
o = {111}, gut entwickelt und glänzend,

$\omega = \{221\}$, sehr schmal,

b = {010}, klein, aber gut meßbar.

Der Habitus ist abgeplattet nach {001} und gestreckt nach der b-Achse.

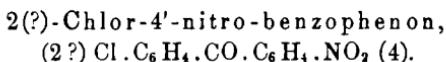
Fig. 1.



4-Chlor-4'-nitro-benzophenon.

	Gef.:	Ber.:
$c : a = (001) : (100) = *$	$57^{\circ} 24'$	—
$a : r' = (100) : (101) = *$	$76^{\circ} 23'$	—
$c : b = (001) : (010) = *$	$60^{\circ} 33'$	—
$a : b = (100) : (010) = *$	$90^{\circ} 20'$	—
$c : o = (001) : (111) = *$	$103^{\circ} 45'$	—
$c : r' = (001) : (101) =$	$46^{\circ} 12'$	$46^{\circ} 13'$
$a : s = (100) : (101) =$	$33^{\circ} 17'$	$33^{\circ} 19\frac{1}{2}'$
$s : c = (101) : (001) =$	$24^{\circ} 7'$	$24^{\circ} 5'$
$b : o = (010) : (111) =$	$63^{\circ} 56'$	$64^{\circ} 14'$
$a : o = (100) : (111) =$	$75^{\circ} 10'$	$75^{\circ} 21\frac{1}{2}'$
$c : \omega = (001) : (221) =$	$67^{\circ} 59'$	$67^{\circ} 49\frac{1}{2}'$
$o : \omega = (111) : (221) =$	$35^{\circ} 48'$	$35^{\circ} 55\frac{1}{2}'$

Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar nach {100}. Auf {101} bildet die eine Hauptrichtung einen Winkel von ca. $16\text{--}26^{\circ}$ mit der Richtung der b-Achse.



Diese Verbindung ließ sich herstellen:

- a) Durch Oxydation des 2-Chlor-4'-nitro-diphenylmethans mittels Chromsäure in Essigsäurelösung.

Das erhaltene 2-Chlor-4'-nitro-benzophenon wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt; aus Benzol krystallisierte es in großen, klaren Krystallen. Schmp. 107.5° (T. A. K.), Sdp.₁₀ 229° (T. A.).

- b) Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von 4-Nitrobenzoylchlorid auf Chlorbenzol.

Die alkoholische Mutterlauge (A), welche vom rohen Chlor-4'-nitro-benzophenon herrührte, wurde abgedampft. Neben den Krystallen der *para*-Verbindung setzten sich schwerere Krystalle ab, welche durch Aufschlemung aus der Mischung getrennt wurden. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisation aus Benzol. Schmp. 107.5° (T. A. K.). Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte war ebenfalls 107.5°.

Aus Benzol setzte sich das 4-Chlor-4'-nitro-benzophenon in großen Krystallen ab, welche an der Luft verwitterten; das 2-Chlor-4'-nitro-benzophenon aber krystallisiert ohne Krystallbenzol. Es lässt sich diese Wahrnehmung als Kriterium für die Reinheit der *ortho*-Verbindung verwenden, und obendrein als Trennungsmethode, indem sich die verwitterten Krystalle leicht zwischen den nicht verwitterten heraus-suchen lassen. Die kleine Menge 2-Chlor-4'-nitro-benzophenon ließ keine weiteren Untersuchungen zu.

0.1817 g Sbst.¹⁾: 0.3970 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1816 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1436 g Sbst.: 0.0796 g AgCl.

C₁₃H₈O₃ N Cl. Ber. C 59.65, H 3.05, N 5.35, Cl 13.57.

Gef. » 59.58, » 3.03, » 5.53, » 13.70.

Die Messung der Krystalle des 2-Chlor-4'-nitro-benzophenons wurde von Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) gütigst übernommen.

Er schreibt:

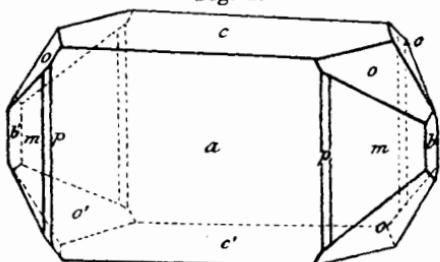
»Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in großen, weingelben, schön geformten Krystallen, welche sehr glänzend sind und konstante Winkelwerte aufweisen. Aus Essigester ebenfalls in dicken, flachen oder in prismatischen Formen, welche jedoch in der Zone der b-Achse öfters schwankende Winkelwerte haben.

¹⁾ Sämtliche Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen ver-danke ich Hrn. J. Dorsman, Custos am hiesigen Institut.

Rhomboisch-bipyramidal.

 $a : b : c = 2.6857 : 1 : 1.7153$.

Fig. 2.

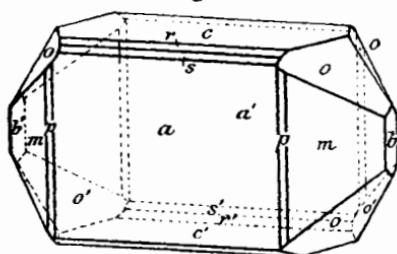


Beobachtete Formen:

$a = \{100\}$, vorherrschend,
 $c = \{001\}$, groß und glänzend,
 $o = \{111\}$ und
 $m = \{210\}$ beide gut entwickelt und s
 reflektierend,
 $b = \{010\}$, schmal, und ebenso
 $p = \{410\}$,
 $r = \{102\}$ und
 $s = \{101\}$ gut entwickelt und scharf re
 tierend.

2-Chlor-4'-nitro-benzophenon.
(Aus Benzol).

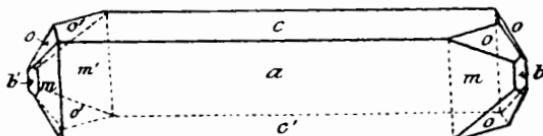
Fig. 2a.



2-Chlor-4'-nitro-benzophenon.
(Aus Acetylacetat).

Gef.:	Ber:
$a : o = (100) : (111) = * 72^\circ 10' \frac{1}{2}'$	-
$c : o = (001) : (111) = * 61^\circ 21'$	-
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 35^\circ 49'$	$35^\circ 4$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 57^\circ 18'$	$57^\circ 1$
$a : p = (100) : (410) = 34^\circ 0'$	$33^\circ 1$
$p : m = (410) : (210) = 19^\circ 29'$	$19^\circ 1$
$m : b = (210) : (010) = 36^\circ 33'$	$36^\circ 4$
$a : m = (100) : (210) = 53^\circ 29'$	$53^\circ 1$
$o : m = (111) : (210) = 32^\circ 28'$	$32^\circ 1$
$o : b = (111) : (010) = 34^\circ 38'$	$34^\circ 1$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 69^\circ 16'$	$69^\circ 1$
$o : m = (111) : (210) = 61^\circ 43'$	$61^\circ 1$
$o : p = (111) : (410) = 44^\circ 24'$	44°
$a : r = (100) : (102) = 72^\circ 26'$	72°
$a : s = (100) : (101) = 57^\circ 45'$	57°
$s : s = (101) : (102) = 14^\circ 35'$	15°
$r : c = (102) : (001) = 17^\circ 20'$	17°

Fig. 2b.



2-Chlor-4'-nitro-benzophenon.
(Aus Acetylacetat).

Vielleicht ist eine wenig deutliche Spaltbarkeit nach $\{010\}$ vorhanden; wahrs
lich ist $\{010\}$ gleichfalls die optische Achsenebene.«

2 (?) - Chlor - 4' - amino - benzophenon,
(2 ?) $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (4).

Zu einer heißen Lösung von 6.5 g 2-Chlor-4'-nitro-benzophenon in 40 ccm Essigsäure wurde eine heiße Lösung von 25 g krystallisiertem Zinnchlorür in 30 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.195) gegeben und 2 Stdn. lang auf dem Dampfbade erhitzt. Dann wurden Wasser, Eis und Kaliumhydroxyd im Überschuß hinzugefügt. Der Niederschlag wurde zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 112° (T. A. K.). Aus Essigester setzte sich das Produkt in guten Krystallen ab.

0.1712 g Sbst.: 0.4231 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1824 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 761 mm). — 0.1418 g Sbst.: 0.0886 g Ag Cl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O N Cl}$. Ber. C 67.38, H 4.31, N 6.04, Cl 15.33.
Gef. » 67.40, » 4.33, » 6.12, » 15.44.

Der Güte des Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) verdanke ich folgende krystallographische Bestimmungen:

» Aus Essigester setzt sich die Verbindung in schönen, weingelben und dickprismatischen Krystallen ab, welche sehr konstante Winkelwerte haben.

Monoklin-prismatisch.

$a : b : c = 0.5141 : 1 : 0.4824$.

$\beta = 81^\circ 5'$.

Beobachtete Formen:

$n = \{110\}$, $q = \{011\}$ und $b = \{010\}$ stark entwickelt und vorzügliche Spiegelbilder liefernd,

$s = \{021\}$, viel schmäler als q , jedoch stark glänzend.

Gef.: Ber.:

$z : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 50^\circ 57' / 2'$

—

$z : m = (010) : (110) = 63^\circ 41' / 2'$

—

$z : q = (110) : (011) = 71^\circ 22'$

—

$z : m = (110) : (1\bar{1}0) = 53^\circ 51'$

53° 51'

$z : s = (010) : (021) = 46^\circ 11'$

46° 22' / 2'

$z : q = (021) : (011) = 18^\circ 30'$

18° 9'

$z : q = (110) : (0\bar{1}1) = 94^\circ 0'$

94° 1'

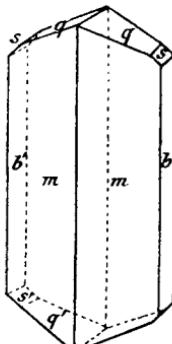
$z : s = (110) : (021) = 102^\circ 15'$

102° 17'

$z : s = (110) : (021) = 65^\circ 25'$

65° 38' / 2'

Fig. 3.



z-Chlor - 4' - amino - benzophenon.

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $\{010\}$.

Die optische Achsenebene ist senkrecht auf $\{010\}$; außergewöhnlich starke, gekreuzte Dispersion. Nach $\{010\}$ bildet eine optische Hauptrichtung, im scharfen Winkel β , 20° mit der Richtung der c-Achse.«

4-Chlor-4'-amino-benzophenon,
(4) Cl. C₆H₄.CO.C₆H₄.NH₂ (4),

wurde erhalten durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung. Hierzu wurde eine heiße Lösung von 13 g 4-Chlor-4'-nitro-benzophenon in 75 ccm Alkohol in eine heiße Lösung von 45 g krystallisiertem Zinnchlorür in 50 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.195) gebracht.

Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaktion wurde noch während 2 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt, darauf Wasser hinzugefügt und mit Kaliumhydroxyd übersättigt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute über 95 %. Durch Destillation im Vakuum (Sdp.₁₄ 262°) (T. A.) wurde die Farbe noch etwas heller. Schmp. 104.5° (T. A. K.).

0.1784 g Sbst.: 0.4404 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 10.3 ccm N (14°, 753 mm). — 0.1297 g Sbst.: 0.0806 g AgCl.

C₁₃H₁₀ONCl. Ber. C 67.38, H 4.31, N 6.04, Cl 15.33.

Gef. • 67.32, • 4.27; • 6.25, • 15.36.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge¹⁾ auf 4-Chlor-4'-amino-benzophenon.

5 g dieser Verbindung wurden mit 250 ccm alkoholischer Kalilauge während zwei Tagen erhitzt, darauf in Wasser gegossen und der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und filtriert; dem Filtrat wurde Salpetersäure zugefügt. Nach einigen Stunden wurde filtriert; auf Zugabe von Silbernitrat entstand ein geringer Niederschlag.

Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum destilliert und wieder aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 184.5° (T. A. K.), d. h. der Schmelzpunkt des 4-Chlor-4'-amino-benzophenons. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

4-Brom-4'-nitro-benzophenon²⁾, (4)Br.C₆H₄.CO.C₆H₄.NO₂ (4), wurde bereitet:

a) Aus 4-Nitro-benzoylchlorid, Brom-benzol und Aluminiumchlorid.

Eine Mischung von 93 g 4-Nitro-benzoylchlorid, 75 ccm Brom-benzol und 75 g Aluminiumchlorid wurde im Ölbad auf 75—85° erhitzt; nach der Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung ging die

¹⁾ Zur Bereitung der alkoholischen Kalilauge wurde 1 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Alkohol gelöst. Zum eventuellen Nachweis von Halogen wurde Kaliumhydroxyd Ia • Merck • angewandt.

²⁾ Für die Konstitutionsbestimmung siehe die folgende Abhandlung.

Verarbeitung in der bekannten Weise vor sich. Das rohe Brom-nitro-benzophenon wurde aus Alkohol umkristallisiert, im Vakuum destilliert und aus Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. (Die alkoholische Mutterlauge (A) enthält die isomere (*ortho*?)¹⁾-Verbindung; siehe unten.)

Schmelzpunkt des 4-Brom-4'-nitro-benzophenons¹⁾ 125° (T. A. K.), nach dem Erstarren bisweilen 110°. Sdp.₁₆ 264° (T. A.).

b. Aus 4-Nitro-benzylchlorid, Brom-benzol und Aluminiumchlorid, und durch Oxydation des gebildeten Diphenyl-methan-Derivats.

Eine Mischung von 68 g 4-Nitro-benzylchlorid, 55 ccm Brombenzol, 60 g Aluminiumchlorid und 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurde einen Tag lang im Wasserbade auf 60° erhitzt und dann in der bekannten Weise verarbeitet. Die braune Masse wurde in Essigsäurelösung mit Chromsäure durch Kochen auf dem Luftbad oxydiert. Durch Ausgießen in Wasser wurde ein fast farbloses Produkt erhalten, welches aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die gebildeten Krystalle wurden umkristallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte; er lag dann bei 125° (T. A. K.), d. i. der Schmelzpunkt des nach a gleichfalls erhaltenen 4-Brom-4'-nitro-benzophenons. Eine Mischprobe zeigte denselben Schmelzpunkt.

0.1967 g Sbst.: 8.1 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₃H₉O₃NBr. Ber. N 4.57. Gef. N 4.70.

Die alkoholische Mutterlauge (B) enthält die isomere (*ortho*?)¹⁾-Verbindung; siehe unten.

2 (?)¹⁾-Brom-4'-nitro-benzophenon,
(2?) Br . C₆H₄ . CO . C₆H₄ . NO₂ (4).

Die alkoholische Mutterlauge (A) wurde eingedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert. Durch Umkristallisation aus Alkohol setzten sich zwei Arten von Krystallen ab, nämlich ziemlich dünne, leichte Nadelchen und schwerere Krystalle. Dieselben ließen sich durch Aufschlemmung ziemlich leicht trennen und aus Alkohol reinigen. (Aus den Mutterlauen, die wiederholt konzentriert wurden, waren wieder neue Mengen beider Krystalle erhältlich; zuletzt setzte sich eine flausige Masse ab, der die beiden oben genannten Krystallarten beigemischt waren. Diese Mischung wurde nicht weiter untersucht.) Die leichten Krystalle waren die des 4-Brom-4'-nitro-benzophenons, die

¹⁾ Böeseken. (R. 28, 108 [1909]) gibt als Schmelzpunkt 134°; es ist dies wahrscheinlich ein Druck- oder Schreibfehler für 124°.

schweren mutmaßlich die des 2-Brom-4'-nitro-benzophenons. Die Reinigung geschah durch Umkristallisation aus Alkohol. Schmelzpunkt des 2-Brom-4'-nitro-benzophenons 109.5° (T. A. K.), Sdp.₁₀ 239° (T. A.).

Die alkoholische Mutterlauge (B) wurde ebenso verarbeitet wie die aus a erhaltene; auch hier bildeten sich schwere Krystalle. Schmp. 109.5° (T. A. K.). Dieselben erwiesen sich identisch (Mischschmelzpunkt) mit dem aus der Mutterlauge (A) erhaltenen mutmaßlichen 2-Brom-4'-nitro-benzophenon.

Die geringe Menge 2-Brom-4'-nitro-benzophenon erlaubte keine weiteren Untersuchungen.

0.1831 g Sbst.: 0.3405 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1868 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1040 g Sbst.: 0.0646 g AgBr.

C₁₃H₈O₃N Br. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.

Gef. » 50.71, » 2.74, » 4.74, » 26.14.

4-Brom-4'-amino-benzophenon, (4) Br. C₆H₄.CO.C₆H₄.NH₂ (4).

15 g 4-Brom-4'-nitro-benzophenon wurden heiß gelöst in 75 ccm Essigsäure und eine heiße Lösung von 40 g krystallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.195) hinzugefügt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch eine Stunde lang gekocht. Dann wurden Wasser und Eis zugegeben und mit Kaliumhydroxydösung übersättigt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute über 95 %. Aus Essigester setzten sich gut ausgebildete Krystalle ab. Schmp. 196.5° (T. A. K.), Sdp.₁₅ 279° (T. A.) unter geringer Zersetzung.

0.1859 g Sbst.: 0.3866 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 767 mm). — 0.2187 g Sbst.: 0.1502 g AgBr.

C₁₃H₁₀ON Br. Ber. C 56.52, H 3.62, N 5.07, Br 28.98.

Gef. » 56.71, » 3.75, » 5.27, » 29.22.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4-Brom-4'-amino-benzophenon. ·

1 g 4-Brom-4'-amino-benzophenon wurde mit 250 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht; dann wurde Wasser hinzugefügt und der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft; nach der Abkühlung wurde filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure zugegeben, darauf wurde filtriert. Auf Zugabe von Silbernitrat entstand ein geringer Niederschlag.

Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert, im Vakuum destilliert und von neuem aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 196.5° (T. A. K.), d. h. der Schmelzpunkt des 4-Brom-4'-amino-benzophenons. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

3.3'-Diamino-benzophenon¹⁾,
(3) NH₂.C₆H₄.CO.C₆H₄.NH₂ (3).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g 3.3'-Diamino-benzophenon (Schmp. 150—160°) wurden mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht. Darauf wurde die Masse in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade eingedampft und bis zu kleinem Volumen eingedampft. Der Rückstand wurde unter Zusatz von Kohle mit Alkohol erhitzt und filtriert; darauf wurde Wasser zugegeben bis zur Trübung, und der geformte Niederschlag zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 150—160°; eine Mischprobe mit 3.3'-Diamino-benzophenon zeigte denselben Schmelzpunkt. Hier lag also offenbar unverändertes 3.3'-Diamino-benzophenon vor, was sich weiter feststellen ließ durch Behandlung des Produktes mit Natrium-amalgam, wodurch es in 3.3'-Diamino-benzhydrol²⁾ überging. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 128.5° (T. A. K.).

Alle alkoholischen Mutterlaugen wurden zusammengetan, bis zu kleinem Volumen eingedampft und einige Zeit stehen gelassen. Es bildeten sich neben einigen wenigen Nadelchen andere Krystalle; diese wurden gesammelt und zuerst aus Benzol, darauf aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 128.5° (T. A. K.). Es ist dies der Schmelzpunkt des 3.3'-Diamino-benzhydrols. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

Nach zweitägiger Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 3.3'-Diamino-benzophenon war also die Reaktion noch nicht beendet, da neben dem Reduktionsprodukt noch unverändertes Ausgangsmaterial anwesend war.

¹⁾ In einer früheren Publikation (B. 48, 1036 [1915]) wurde erwähnt, daß öfters ein unscharfer Schmelzpunkt gefunden wurde. Bei der Wiederholung der Darstellung wurde konstatiert, daß bisweilen das Schmelzen unter mehr oder weniger heftigem Aufbrausen stattfand; v. Baeyer (A. 354, 182 [1907]) gibt an, daß dieses Verhalten regelmäßig vorkommt. Zu eingehender Untersuchung wurde eine Probe (aus Alkohol umkristallisiert und 2 Stunden lang im Dampfschrank getrocknet), welche im Capillarrohr erhitzt, stark aufbrauste, in einem Destillierkölchen erhitzt. Es destillierte eine geringe Menge Flüssigkeit, welche mit farbloser Flamme brannte: offenbar Alkohol. Ich beabsichtigte, dieser Erscheinung weiter nachzuforschen und dazu mehr Material zu bereiten.

Das 3.3'-Diamino-benzophenon läßt sich nur in kleiner Menge bei gutem Vakuum fast unzersetzt destillieren Sdp.₁₁ 285°. (T. A.).

²⁾ Montagne, B. 48, 1037 [1915].

4-Brom-3,3'-diamino-benzophenon¹),
(4) Br.(3) NH₂.C₆H₄.CO.C₆H₄.NH₂(3).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g dieser Verbindung wurden mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge 2 Tage lang erhitzt, darauf in Wasser gegossen. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abgedampft und filtriert. Das Filtrat gab nach Ansäuern mit Salpetersäure und Filtrieren auf Zugabe von Silbernitrat einen ziemlich beträchtlichen Niederschlag. Der Rückstand wurde zuerst aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert unter Zusatz von Kohle, darauf aus Alkohol und schließlich aus wäßrigem Alkohol. Das 4-Brom-3,3'-diamino-benzhydrol krystallisierte in nahezu farblosen Krystallen vom Schmp. 110.5° (T. A. K.).

0.1709 g Sbst.: 0.3349 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1848 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1406 g Sbst.: 0.0909 g Ag Br.

C₁₃H₁₃ON, Br. Ber. C 53.24, H 4.43, N 9.55, Br 27.30.

Gef. » 53.44, • 4.55, » 9.81, » 27.51.

Aus den Mutterlaugen setzte sich neben obengenanntem Benzhydrol in sehr kleiner Menge ein gelbes Produkt ab, welches dem Anschein nach 4-Brom-3,3'-diamino-benzophenon war. Die äußerst geringe Menge erlaubte keine weiteren Untersuchungen.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4-Brom-3,3'-diamino-benzhydrol.

1 g 4-Brom-3,3'-diamino-benzhydrol wurde in 10 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht, darauf in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure in kleinem Übermaß zugegeben und am nächsten Tage filtriert. Auf Zugabe von Silbernitrat entstand kaum eine Spur eines Niederschlags.

4,4'-Dichlor-3,3'-diamino-benzophenon²),
(4) Cl(3) NH₂.C₆H₃.CO.C₆H₃.NH₂(3).Cl(4).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g 4,4'-Dichlor-3,3'-diamino-benzophenon wurden 2 Tage lang unter Zusatz von 150 ccm alkoholischer Kalilauge im Ölbad gekocht, darauf in Wasser gegossen; der Alkohol wurde auf dem Dampfbade abgedampft. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst aus Wasser, darauf aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther, dann wieder aus Wasser umkristallisiert.

¹) Siehe die folgende Abhandlung.

²) Montagne, B. 48. 1030 [1915].

Das also erhaltene Produkt, das 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol, schmilzt bei 118.5° (T. A. K.).

0.1792 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1809 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1950 g Sbst.: 0.1972 g AgCl.

C₁₃H₁₂ON₂Cl₂. Ber. C 55.12, H 4.24, N 9.89, Cl 25.08.
Gef. » 55.04, » 4.34, » 10.05, » 25.00.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit Salpetersäure angesäuert und am nächsten Tage filtriert; dem Filtrat wurde Silbernitrat zugegeben; es entstand eine äußerst geringe Spur eines Niederschlags.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol.

2 Tage lang wurden 2.5 g 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge gekocht, dann in Wasser gegossen. Es wurde der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure im Überschuß zugegeben; am nächsten Tage wurde filtriert. Es entstand auf Zugabe von Silbernitrat kein Niederschlag.

4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon¹⁾,
(4)Br.(3)NH₂.C₆H₃.CO.C₆H₃.NH₂(3).Br(4).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon wurden 2 Tage lang in 50 ccm alkoholischer Kalilauge im Ölbad gekocht, darauf in Wasser gegossen. Der Alkohol wurde auf dem Dampfbade abgedampft, darauf wurde abfiltriert. Der Niederschlag wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert, darauf, wo nötig unter Zusatz von Kohle, in Benzol gelöst, filtriert, mit Petroleumäther präzipitiert und schließlich aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, daraus er sich in guten, nur schwach gefärbten Nadelchen absetzt.

Das also erhaltene Produkt, das 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzhydrol, schmilzt bei 126° (T. A. K.).

0.1504 g Sbst.: 0.2827 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 11.7 ccm N (17.5°, 753 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.1658 g AgBr.

C₁₃H₁₂ON₂Br₂. Ber. C 41.93, H 3.22, N 7.52, Br 43.01.
Gef. » 42.19, » 3.22, » 7.68, » 42.94.

Mittels Salpetersäure wurde die alkalische Mutterlauge neutralisiert, einen Tag stehen gelassen, dann filtriert. Zugabe von Silbernitrat rief in dem Filtrat einen ziemlich großen Niederschlag hervor.

¹⁾ Montagne, B. 48, 1033 [1915]. Bisweilen wurde als Schmelzpunkt des 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenons 168° gefunden, nach dem Erstarren 178.5—179°.

**Einwirkung von Natrium-amalgam und Alkohol bei
Zimmertemperatur.**

5 g 4,4'-Dibrom-3,3'-diamino-benzophenon wurden in 500 ccm Alkohol suspendiert, dann 60 g 6-prozentiges Natrium-amalgam hinzugegeben; nach acht Tagen war noch nicht alles Benzophenon gelöst. Es wurde nun filtriert und das Übermaß an Natriumhydroxyd mittels Salzsäure entfernt, darauf wurde der Alkohol auf dem Dampfbad abgedampft. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser ausgekocht, darin sich so gut wie nichts löste, darauf aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 178.5—179° (T. A. K.); es ist dies der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt. Es hatte also unter diesen Umständen keine Reduktion stattgefunden.

**Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4,4'-Dibrom-
3,3'-diamino-benzhydrol.**

2.5 g 4,4'-Dibrom-3,3'-diamino-benzhydrol wurden in 25 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht, dann in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbad abgedampft und filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure in kleinem Übermaß zugegeben und am nächsten Tage filtriert. Auf Zugabe von Silbernitrat entstand kaum eine Spur eines Niederschlags.

**286. P. J. Montagne: Über die Nitrierung des 4-Brom-
und des 4-Chlor-benzophenons.**

[Mitt. aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Leiden.]
(Eingegangen am 16. August 1916.)

Bei der Nitrierung des 4-Brom-benzophenons mit wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung ließe sich annehmen, daß drei isomere Brom-dinitro-benzophenone entstehen würden, nämlich:

- I. 4-Brom-3,3'-dinitro-benzophenon (Hauptprodukt);
- II. 4-Brom-3,2'-dinitro-benzophenon (Nebenprodukt);
- III. 4-Brom-3,4'-dinitro-benzophenon (geringes Nebenprodukt).

Tatsächlich gelang es, aus dem rohen Nitrierungsprodukt drei Brom-dinitro-benzophenone zu isolieren, deren Konstitution noch festzustellen wäre. Feststeht bis jetzt nur, daß in allen dreien das Brom-Atom sich in der *para*-Stellung befindet; die Stellung der beiden eingetretenen Nitro-Gruppen ist gänzlich unbekannt.

Die Konstitutionsbestimmung geschah folgendermaßen:

Das Hauptprodukt I erwies sich als identisch

- a) mit dem Hauptprodukt Ia der Nitrierung des 4-Brom-3-nitro-benzophenons;