

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 hinzugetan; 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 umkrystallisiert. 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 Niederschlages.

236. 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:

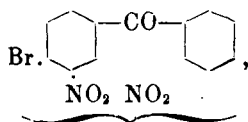
Das Hauptprodukt I erwies sich als identisch

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

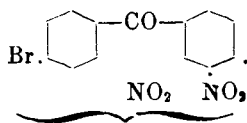
b) mit dem auf folgendem Wege erhaltenen Hauptprodukt:

Brombenzol + 3-Nitro-benzoylchlorid \rightarrow x-Brom-3'-nitro-benzophenon (A) \rightarrow Nitrierungsprodukt des x-Brom-3'-nitro-benzophenons Ib.

Die Konstitution des Produktes Ia ist:



die des Produktes Ib:



Aus I = Ia = Ib läßt sich die Struktur des Produktes I feststellen: 4-Brom-3,3'-dinitro-benzophenon.

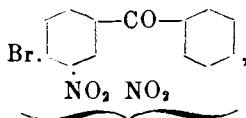
Das Nebenprodukt II erwies sich identisch

a) mit dem Nebenprodukt IIa der Nitrierung des 4-Brom-3-nitro-benzophenons,

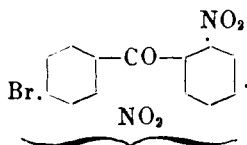
b) mit dem auf folgendem Wege erhaltenen Hauptprodukt:

Brombenzol + 2-Nitro-benzylchlorid \rightarrow x-Brom-2'-nitro-diphenylmethan \rightarrow x-Brom-2'-nitro-benzophenon (B) \rightarrow Nitrierung des x-Brom-2'-nitro-benzophenons IIb.

Die Konstitution des Produktes IIa ist:



die des Produktes IIb:

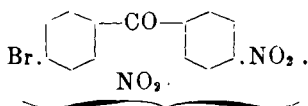


Aus II = IIa = IIb folgt, daß die Struktur des Produktes II ist: 4-Brom-3,2'-dinitro-benzophenon.

Das zweite Nebenprodukt III erwies sich identisch mit dem Hauptprodukt, das auf folgendem Wege erhalten wurde:

Brombenzol + 4-Nitro-benzoylchlorid \rightarrow x-Brom-4'-nitro-benzophenon (C) \rightarrow Nitrierung des x-Brom-4'-nitro-benzophenons IIIa.

Die Konstitution des Produktes IIIa =



Für das Produkt III läßt sich hieraus die Stellung einer Nitro-Gruppe feststellen; über die Stellung der zuletzt eingeführten Nitro-Gruppe sagt es jedoch nichts aus.

Ganz festgestellt wurde die Struktur folgenderweise: Das 4-Brom-dinitro-benzophenon IIIa wurde zu 4-Brom-diamino-benzophenon reduziert. Letzteres geht durch Kochen mit Alkohol und Natrium-amalgam in Diamino-benzhydrol IIIb über. Dieses Diamino-benzhydrol ist identisch mit dem 3,4'-Diamino-benzhydrol, das folgenderweise hergestellt wurde:

Nitrobenzol + 4-Nitro-benzylalkohol \rightarrow 3,4'-Dinitro-diphenyl-methan \rightarrow 3,4'-Dinitro-benzophenon \rightarrow 3,4'-Diamino-benzophenon \rightarrow 3,4'-Diamino-benzhydrol.

Hieraus geht hervor, daß ebenfalls in dem Produkt IIIa die beiden Amino-Gruppen sich in der Stellung 3,4' befinden und demnach auch die beiden Nitro-Gruppen im Produkt III diese Stellung einnehmen. Aus III = IIIa folgt, daß in dem Kerne, welcher nicht das Brom-Atom enthält, die Nitro-Gruppe sich in der Stellung 4 befindet; die Konstitution ist also: 4-Brom-3,4'-dinitro-benzophenon.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich ebenfalls die Konstitution der drei oben genannten Brom-nitro-benzophenone:

1. Durch Einwirkung des 3-Nitro-benzoylchlorids auf Brombenzol entstand als Hauptprodukt die Verbindung x-Brom-3'-nitro-benzophenon (A); daß aus dieser Verbindung dasselbe Brom-dinitro-benzophenon entsteht, wie aus 4-Brom-benzophenon, beweist, daß hier das Brom-Atom die Stellung 4 einnimmt.

2. Durch Einwirkung des 2-Nitro-benzylchlorids auf Brombenzol und nachheriger Oxydation entsteht als Hauptprodukt ein x-Brom-2'-nitro-benzophenon (B); daß auch darin das Brom-Atom in der Stellung 4 steht, erwies sich dadurch, daß das Produkt durch Nitrierung in das nämliche Brom-dinitro-benzophenon übergeht, wie das 4-Brom-benzophenon.

3. Durch Einwirkung von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Brombenzol entsteht als Hauptprodukt x-Brom-4'-nitro-benzophenon (C); auch hier wurde festgestellt, daß das Brom-Atom in der Stellung 4 steht, dadurch, daß das Produkt durch Nitrierung in dasselbe Brom-dinitro-benzophenon übergeht, wie das 4-Brom-benzophenon.

Für die verschiedenen Chlor-Verbindungen gilt vollkommen dasselbe, was für die Brom-Verbindungen festgestellt wurde; indem man

in dem Vorangehenden immer Chlor statt Brom liest, ergibt sich eine Übersicht über die Resultate, welche bei den Chlor-Verbindungen erhalten wurden.

Für das aus Nitro-benzol und 3-Nitro-benzylalkohol erhaltene 3,3'-Dinitro-benzophenon ist von früheren Untersuchern die Stellung der beiden Nitro-Gruppen festgestellt worden. (In einer früheren Publikation¹⁾ haben diese Resultate Verwendung gefunden.) Im völligen Einklang hiermit stehen die Befunde meiner jetzigen Untersuchung. Es entstand aus 3,3'-Dinitro-benzophenon dasselbe Diamino-benzhydrol, wie aus 4-Brom-3,3'-dinitro-benzophenon, für das die Stellung der beiden Nitro-Gruppen auf ganz andern Wege festgestellt worden ist.

Experimenteller Teil.

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

Eine Mischung von 34 g 2-Nitro-benzylchlorid, 30 g Aluminiumchlorid, 35 ccm Brombenzol und 200 ccm Schwefelkohlenstoff wurde einige Stunden lang im Wasserbade auf 60° erhitzt; nach Abkühlung wurde Wasser hinzugefügt; die Schwefelkohlenstoffschicht wurde filtriert und auf dem Dampfbade eingedampft. Das rohe Chlor-nitrodiphenylmethan wurde in Essigsäurelösung mit Chromsäure oxydiert, dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wonach das Produkt im Vakuum destilliert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Sdp.₁₁ 248° (T. A.)²⁾, Schmp. 156° (T. A. K.). Die Ausbeute war sehr gering.

0.1872 g Sbst.³⁾: 0.3499 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1846 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1511 g Sbst.: 0.0931 g AgBr.

C₁₃H₈O₃NBr. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.

Gef. » 50.98, » 2.68, » 4.77, » 26.22.

4-Brom-3,2'-dinitro-benzophenon,
(4) Br. (3) NO₂. C₆H₂.CO.C₆H₄.NO₂ (2).

Das 4-Brom-2'-nitro-benzophenon wurde unter Wasserkühlung in das 5-fache Quantum wasserfreier Salpetersäure gebracht, darauf in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert, darin es schwer löslich ist. Schmp. 150° (T. A. K.); Schmelzpunkt nach dem Erstarren 143.5° (T. A. K.).

¹⁾ B. 48, 1036 [1915].

²⁾ T. A. = Anschütz-Thermometer; T. A. K. = Thermometer nach Anschütz, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliert.

³⁾ Sämtliche Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen verdanke ich Hrn. J. Dorsman, Custos am hiesigen Institut.

0.1918 g Sbst.: 0.3118 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 764 mm). — 0.1270 g Sbst.: 0.0680 g AgBr.

C₁₃H₇O₃N₂Br. Ber. C 44.44, H 1.99, N 7.97, Br 22.50.

Gef. » 44.35, » 2.15, » 8.21, » 22.78.

4-Brom-3'-nitro-benzophenon, (4) Br. C₆H₄.CO.C₆H₄.NO₂ (3).

Eine Mischung von 46.5 g 3-Nitro-benzoylchlorid, 35 g Aluminiumchlorid und 40 ccm Brombenzol wurde im Ölbad auf 80–90° erhitzt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung nahezu beendet war, darauf in der bekannten Weise aufgearbeitet. Das rohe Brom-nitro-benzophenon wurde im Vakuum destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene 4-Brom-3'-nitro-benzophenon wurde umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schmp. 109.5° (T. A. K.); Sdp.₁₁ 254° (T. A.).

0.1775 g Sbst.: 0.3323 g CO₂, 0.0431 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 747 mm). — 0.1563 g Sbst.: 0.0957 g AgBr.

C₁₃H₈O₃NBr. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.

Gef. » 51.05, » 2.72, » 4.66, » 26.05.

Die alkoholische Mutterlauge wurde trocken gedampft, der Trockenrest im Vakuum destilliert und in Alkohol gelöst; es setzte sich noch 4-Brom-3'-nitro-benzophenon ab. Die hierbei erhaltene Mutterlauge wurde bis zu kleinem Volumen eingedampft. In der etwas zähen Masse setzten sich nach einiger Zeit kleine, kompakte Krystalle ab. Diese wurden herausgesucht und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Rest wurde einige Male mit wenig Alkohol ausgekocht; durch Impfung mit den erhaltenen kompakten Krystallen wurden neben anderen Krystallen noch einige weitere gebildet, welche herausgesucht wurden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren schmolz die Verbindung bei 81.5° (T. A. K.). Vermutlich liegt hier das 2-Brom-3'-nitro-benzophenon vor, jedoch ließ das sehr geringe Quantum keine weiteren Untersuchungen zu.

Analyse des 2(?) -Brom-3'-nitro-benzophenons.

0.1783 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 763 mm). — 0.1480 g Sbst.: 0.0914 g AgBr.

C₁₃H₈O₃NBr. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.

Gef. » 50.84, » 2.69, » 4.83, » 26.28.

4-Brom-3,3'-dinitro-benzophenon,
(4) Br. (3) NO₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.NO₂ (3).

Unter Wasserkühlung wurde das 4-Brom-3'-nitro-benzophenon in die 5-fache Menge wasserfreier Salpetersäure gebracht, dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde aus Toluol umkrystallisiert. Schmp. 178° (T. A. K.).

0.2234 g Sbst.: 0.3633 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1277 g Sbst.: 0.0688 g AgBr.

C₁₃H₇O₅N₂Br. Ber. C 44.44, H 1.99, N 7.97, Br 22.50.
Gef. » 44.35, » 2.09, » 8.25, » 22.92.

4-Brom-3,3'-diamino-benzophenon,
(4) Br.(3) NH₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.NH₂ (3).

In eine heiße Lösung von 18 g 4-Brom-3,3'-dinitro-benzophenon in 200 ccm Essigsäure wurde eine Lösung von 80 g krystallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.195) gegossen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt, darauf Wasser, Eis und Kaliumhydroxyd im Übermaß hinzugefügt. Der Niederschlag wurde in wäßrigem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich eine gallertartige Masse ab. Dieselbe wurde wiederholt umkrystallisiert, gepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmelzpunkt unscharf bei 98–99°.

0.1832 g Sbst.: 0.3585 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1833 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1642 g Sbst.: 0.1061 g AgBr.

C₁₃H₁₁ON₂Br. Ber. C 53.60, H 3.78, N 9.62, Br 27.49.
Gef. » 53.36, » 3.80, » 9.66, » 27.49.

Einwirkung von Natrium-amalgam
auf 4-Brom-3,3'-diamino-benzophenon.

Das Produkt wurde in alkoholischer Lösung 2 Tage lang mit Natrium-amalgam gekocht. Darauf wurde es in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht und filtriert. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle ab, welche umkrystallisiert wurden, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Schmp. 128.5° (T. A. K.), es ist dies der Schmelzpunkt des 3,3'-Diamino-benzhydrols¹⁾. Eine Mischprobe der beiden Produkte hatte denselben Schmelzpunkt.

4-Brom-3,4'-dinitro-benzophenon,
(4) Br.(3) NO₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.NO₂ (4).

Das 4-Brom-4'-nitro-benzophenon²⁾ wurde unter Wasserkühlung mit der fünffachen Menge wasserfreier Salpetersäure nitriert, darauf in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 134.5° (T. A. K.). Schmelzpunkt nach dem Erstarren 139.5° (T. A. K.).

0.1784 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1930 g Sbst.: 13.3 ccm N (15°, 761 mm). — 0.1722 g Sbst.: 0.0929 g AgBr.

C₁₃H₇O₅N₂Br. Ber. C 44.44, H 1.99, N 7.97, Br 22.50.
Gef. » 44.18, » 2.27, » 8.04, » 22.95.

¹⁾ Montagne, B. 48, 1037 [1915]. ²⁾ Siehe die voranstehende Abhandlung.

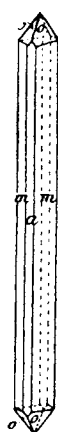
Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) verdanke ich folgende krystallographische Mitteilung:

»Das 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon krystallisiert aus Benzol in sehr langen, dünnen, hellgelben Nadeln, welche fast immer gekrümmte Endflächen aufweisen, welche zur Messung ungeeignet sind.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 1.6350 : 1 : 1.288.$$

Fig. 4.



4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon.

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}$ und $m \{110\}$, schmal, doch glänzend,

$o = \{111\}$ klein, etwas matt spiegelnd, doch gut meßbar; im übrigen eine Anzahl nicht näher bestimmter Begrenzungsformen.

Der Habitus ist gestreckt nach der c-Achse.

	Gef.:	Ber.:
$a : m = (100) : (110) = *$	$58^{\circ} 33'$	—
$a : o = (100) : (111) = *$	$64^{\circ} 13'$	—
$m : m = (110) : (110) =$	$62^{\circ} 54'$	$62^{\circ} 54'$
$m : o' = (110) : (111) =$	ca. 34°	$33^{\circ} 32'$

Die optische Achsenebene ist $\{010\}$; die a-Achse ist Bisectrix.

Die Dispersion ist außergewöhnlich stark, wahrscheinlich mit Kreuzung der Achsenebenen für die verschiedenen Farben.

4-Brom-3.4'-diamino-benzophenon, (4) Br . (3) NH₂ . C₆H₃ . CO . C₆H₄ . NH₂ (4).

Das 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon wurde unter Erwärmen in Essigsäure gelöst, darauf wurde eine heiße Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure hinzugegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Es wurden darauf Wasser und Eis hinzugefügt und das 4-Brom-3.4'-diamino-benzophenon mit Kaliumhydroxyd im Übermaß gefällt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 164° (T. A. K.). Ausbeute über 90 %.

0.1653 g Subst.: 0.3245 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1716 g Subst.: 14.3 ccm N (16° , 762 mm). — 0.1849 g Subst.: 0.1196 g Ag Br.

C₁₃H₁₁ON₂Br. Ber. C 53.60, H 3.78, N 9.62, Br 27.49.

Gef. » 53.53, » 3.91, » 9.69, » 27.52.

4-Chlor-2'-nitro-benzophenon, (4) Cl . C₆H₄ . CO . C₆H₄ . NO₂ (2).

Eine Mischung von 17 g 2-Nitro-benzylchlorid, 15 g Aluminiumchlorid, 20 ccm Chlorbenzol und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde

einige Stunden lang im Wasserbade auf 60° erhitzt. Darauf wurde Wasser hinzugefügt, die Schwefelkohlenstoffschicht wurde filtriert und auf dem Dampfbade abgedampft. Der Rest wurde in Essigsäure gelöst und mit Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag im Vakuum destilliert. Aus Alkohol setzte sich das 4-Chlor-2'-nitro-benzophenon in guten Krystallen ab. Schmp. 151.5° (T. A. K.); Sdp.₁₁ 236° (T. A.). Die Ausbeute war sehr gering.

0.1551 g Sbst.: 0.3412 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 8.0 ccm N (16.5°, 758 mm). — 0.1562 g Sbst.: 0.0856 g Ag Cl.

C₁₃H₈O₃N Cl. Ber. C 59.65, H 3.05, N 5.35, Cl 13.75.
Gef. » 59.99, » 3.62, » 5.29, » 13.54.

4-Chlor-3,2'-dinitro-benzophenon,
(4) Cl. (3) NO₂. C₆H₃. CO. C₆H₄. NO₂ (2).

Die Nitrierung des 4-Chlor-2'-nitro-benzophenons fand statt durch Lösen in 5-fachem Quantum wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung; darauf wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 123.5° (T. A. K.).

0.1847 g Sbst.: 0.3452 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.1717 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1545 g Sbst.: 0.0721 g Ag Cl.

C₁₃H₇O₅N₂Cl. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13, Cl 11.58.
Gef. » 50.96, » 2.11, » 9.17, » 11.53.

4-Chlor-3'-nitro-benzophenon, (4) Cl. C₆H₄. CO. C₆H₄. NO₂ (3).

Eine Mischung von 46.5 g 3-Nitro-benzoylchlorid, 35 g Aluminiumchlorid und 40 ccm Chlorbenzol wurde im Ölbade auf 80–100° erhitzt und darauf in der üblichen Weise verarbeitet. Das rohe Chlor-nitro-benzophenon wurde im Vakuum destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des 4-Chlor-3'-nitro-benzophenons 95.5° (T. A. K.). Sdp.₁₃ 247° (T. A.).

0.1884 g Sbst.: 0.4111 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1375 g Sbst.: 0.0749 g Ag Cl.

C₁₃H₈O₃N Cl. Ber. C 59.65, H 3.05, N 5.35, Cl 13.57.
Gef. » 59.51, » 3.25, » 5.54, » 13.46.

Die Mutterlauge wurde bis zu kleinem Volumen eingedampft. Nach einiger Zeit entstanden neben den Krystallen des 4-Chlor-3'-nitro-benzophenons Krystalle anderer Form, welche ausgesucht und zuerst aus Alkohol, darauf aus Petroleumäther, Sdp. 80–100°, unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert wurden. Schmp. 71.5° (T. A. K.). Es ist dies wahrscheinlich das 2-Chlor-3'-nitro-benzophenon, doch erlaubte das kleine Quantum keine weiteren Untersuchungen.

Analyse des 2(?)-Chlor-3'-nitro-benzophenons:

0.1862 g Sbst.: 0.4078 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1930 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1611 g Sbst.: 0.0905 g Ag Cl.

C₁₃H₈O₃NCl. Ber. C 59.65, H 3.05, N 5.35, Cl 13.57.

Gef. » 59.73, » 3.16, » 5.40, » 13.88.

4-Chlor-3,3'-dinitro-benzophenon,

(4) Cl.(3)NO₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.NO₂(3).

Das 4-Chlor-3'-nitro-benzophenon wurde unter Wasserkühlung in das fünffache Quantum wasserfreier Salpetersäure gebracht; darauf wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Toluol¹⁾ umkrystallisiert. Schmp. 166° (T. A. K.).

0.1964 g Sbst.: 0.3686 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1987 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 748 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.0703 g Ag Cl.

C₁₃H₇O₅N₂Cl. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13, Cl 11.58.

Gef. » 51.18, » 2.38, » 9.18, » 11.58.

4-Chlor-3,4'-dinitro-benzophenon,

(4) Cl.(3)NO₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.NO₂(4).

Nachdem das 4-Chlor-4'-nitro-benzophenon²⁾ unter Wasserkühlung in das fünffache Quantum wasserfreier Salpetersäure gebracht worden war, wurde es in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 137° (T. A. K.). Nach dem Erstarren schmolz die Verbindung bisweilen ganz bei ca. 122° oder ca. 124—126°; bisweilen aber schmolz dieselbe bei dieser Temperatur halb, wurde dann während des Erhitzens wieder fest und schmolz bei ca. 137°, manchmal auch bei ca. 135.5°, dann und wann auch bei niedrigerer Temperatur. Vereinzelt kam es vor, daß die Verbindung schon bei ca. 110° zu schmelzen anfang, dann aber wieder fest wurde, um zwischen 135° und 137° wieder zu schmelzen.

Durch Lösen in Benzol und Impfen mit 4-Chlor-3,4'-dinitro-benzophenon (Schmp. ca. 124°)³⁾ setzten sich Krystalle ab, welche ebenfalls bei ca. 124° ganz oder teilweise schmolzen, und sich ebenso verhielten wie obengenannte Verbindung vom Schmp. 137°, wenn dieselbe geschmolzen gewesen war.

0.1814 g Sbst.: 0.3369 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1765 g Sbst.: 14.4 ccm N (20.5°, 762 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.0720 g Ag Cl.

¹⁾ Das Toluol muß zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure gründlich durchgeschüttelt werden; unterläßt man dies, so färbt sich das Chlor-dinitro-benzophenon gelb. Dies gilt ebenfalls für die andern Nitro-benzophenon-Derivate.

²⁾ Siehe die voranstehende Abhandlung.

³⁾ Siehe oben.

$C_{13}H_7O_5N_2Cl$. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13, Cl 11.58.
Gef. » 50.65, » 2.36, » 9.28, » 11.60.

4-Chlor-3,4'-diamino-benzophenon,
(4) Cl . (3) NH_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . NH_2 (4).

Das 4-Chlor-3,4'-dinitro-benzophenon wurde unter Erwärmung in Essigsäure gelöst; darauf wurde eine heiße Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure hinzugegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch während einer Stunde auf dem Dampfbade erhitzt; darauf wurde Wasser und Eis hinzugetan und das Ganze mit Kaliumhydroxydlösung übersättigt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des 4-Chlor-3,4'-diamino-benzophenons 164.5° . Ausbeute über 85 %.

0.1986 g Sbst.: 0.4620 g CO_2 , 0.0816 g H_2O . — 0.1739 g Sbst.: 17.4 ccm N (18° , 760 mm). — 0.1506 g Sbst.: 0.0889 g Ag Cl.

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$. Ber. C 63.28, H 4.46, N 11.35, Cl 14.40.
Gef. » 63.44, » 4.60, » 11.49, » 14.59.

3,4'-Diamino-benzhydrol, (3) NH_2 . C_6H_4 . $CH(OH)$. C_6H_4 . NH_2 (4).

a) Darstellung aus 3,4'-Diamino-benzophenon¹⁾.

Das 3,4'-Diamino-benzophenon wurde mit Natrium-amalgam in kochender alkoholischer Lösung reduziert, darauf wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft. Der Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Beim Trocknen im Dampftrockenschrank verwitterten die Krystalle. Schmelzpunkt (nach dem Trocknen) $123\frac{3}{4}^\circ$ (T. A. K.).

0.1665 g Sbst.: 0.4437 g CO_2 , 0.0970 g H_2O . — 0.1734 g Sbst.: 19.9 ccm N (15.5° , 748 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2$. Ber. C 72.89, H 6.54, N 13.08.
Gef. » 72.67, » 6.53, » 13.13.

b) Darstellung aus 4-Brom-3,4'-diamino-benzophenon.

Dieselbe erfolgte durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Natrium-amalgam. Die Verarbeitung geschah in derselben Weise wie oben. Schmp. $123\frac{3}{4}^\circ$ (T. A. K.). Eine Mischprobe der Produkte von Darstellungsweise a und b hatte denselben Schmelzpunkt.

c) Darstellung aus 4-Chlor-3,4'-diamino-benzophenon.

Dieselbe wurde wie oben ausgeführt. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ebenfalls $123\frac{3}{4}^\circ$ (T. A. K.).

Das 3,4'-Diamino-benzhydrol hat die Eigentümlichkeit, bisweilen, wenn es in Alkohol gelöst wird (bei Erwärmung wie bei Zimmertemperatur), in ein

¹⁾ Gattermann und Rüdts, B. 27, 2294 [1894]. — Die Reduktion des 3,4'-Dinitro-benzophenons wurde ausgeführt in einer Essigsäurelösung, wie in den früheren Fällen beschrieben worden ist; die Reduktion verläuft dann rasch mit guter Ausbeute (90 %).

amorphes, in Alkohol unlösliches Produkt überzugehen. Dasselbe ließ sich beobachten beim Lösen in Salzsäure und Fällern mit Ammoniak. Es stimmt in dieser Hinsicht überein mit dem 4-Amino-benzhydrol¹⁾, welches ebenfalls durch eine Säure in ein amorphes Produkt übergeht, vermutlich ein polymeres 4-Amino-benzhydrol-anhydrid.

Nitrierung des 4-Brom-benzophenons.

Die Verbindung wurde unter Kühlung im sechsfachen Quantum wasserfreier Salpetersäure gelöst und nach erfolgter Lösung in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit Wasser abgewaschen, getrocknet und pulverisiert. Darauf wurde die ganze Masse mit Alkohol ausgekocht und bei Siedehitze filtriert. Was sich nicht in dem Alkohol gelöst hatte, wurde aus Toluol umkrystallisiert, wieder mit Alkohol ausgekocht, darauf von neuem aus Toluol umkrystallisiert. Diese beiden Manipulationen wurden abwechselnd wiederholt, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Das erhaltene 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon schmolz bei 178° (T. A. K.). Eine Mischprobe dieses Produktes mit dem 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon, welches aus 4-Brom-3'-nitro-benzophenon erhalten worden war, hatte denselben Schmelzpunkt.

Aus dem Alkohol, mit dem das rohe Nitrierungsprodukt ausgekocht worden war, schied sich beim Abkühlen ein Produkt aus, welches getrocknet und dann in heißem Benzol gelöst wurde. Weiterhin fiel dann noch eine geringe Menge eines festen Stoffes aus; nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit abgegossen und mit 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon (nitriertes 4-Brom-2'-nitro-benzophenon) geimpft. Es setzten sich hauptsächlich kompakte Krystalle ab, darunter aber andre gemischt waren. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, bevor die Krystallisation beendet war. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde das 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon rein erhalten. Schmp. 150° (T. A. K.). Schmelzpunkt nach dem Erstarren 143.5° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon (Nitrierungsprodukt des 4-Brom-2'-nitro-benzophenons) hatte dieselben Schmelzpunkte. Aus der benzolischen Mutterlauge setzte sich bei langsamem Verdampfen an der Luft zuerst eine kompakte Schicht ab; dann krystallisierten daraus kleine Bündel langer, zäher Nadeln aus, welche soviel wie möglich gesammelt und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Das also erhaltene 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon schmolz bei 134.5° (T. A. K.); Schmelzpunkt nach dem Erstarren 139.5° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon (nitriertes 4-Brom-4'-brom-benzophenon) hatte denselben Schmelzpunkt.

¹⁾ Kippenberg, B. 30, 1137 [1897].

4-Brom-3-nitro-benzophenon, (4)Br.(3)NO₂.C₆H₃.CO.C₆H₅.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Mischung von 50 g 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid¹⁾, 75 ccm Benzol, 150 ccm Schwefelkohlenstoff²⁾ und 30 g Aluminiumchlorid im Wasserbade auf 55–60° erhitzt; nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde in der bekannten Weise aufgearbeitet. Die Reinigung fand durch Umkrystallisieren aus Essigester statt. Die Ausbeute war über 95 %. Durch Vakuumdestillation wurde die Farbe des Produktes noch etwas heller. Sdp.₁₆ 251° (T. A.). Schmp. 113¹/₄° (T. A. K.).

Hr. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) hatte die Güte, auch bei diesem Produkt die Krystallmessung auszuführen; er schreibt:

• Aus Essigester setzt sich die Verbindung entweder in schönen, hellgelben, sehr durchsichtigen, flachen Nadeln ab, oder in prismatischen Krystallen mit öfters gebogenen Endflächen.

An einzelnen Krystallen wurden jedoch auch scharf reflektierende Flächen beobachtet, nur die Form $q = \{035\}$ war etwas matt.

Rhombisch-bipyramidal.

$a : b : c = 1.5453 : 1 : 0.3847$.

Beobachtete Formen:

- $a = \{100\}$, breit und vorherrschend,
 $m = \{110\}$ und
 $r = \{101\}$, stark entwickelt,
 $c = \{001\}$, ebenfalls gut entwickelt,
 $q = \{011\}$, etwas kleiner und matt reflektierend.

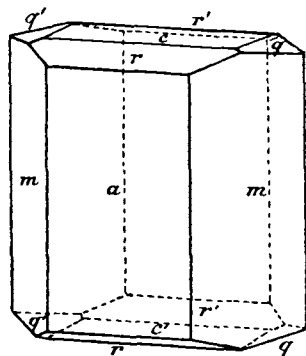
Der Habitus ist dicktafelig nach $\{100\}$, mit geringer Streckung nach der c -Achse.

Gef.:	Ber.:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) = * 65^\circ 49'$	—
$m : r = (110) : (101) = * 82^\circ 27\frac{1}{2}'$	—
$a : m = (100) : (110) = 57^\circ 5'$	$57^\circ 5\frac{1}{2}'$
$a : r = (100) : (101) = 76^\circ 0'$	$76^\circ 1\frac{1}{2}'$
$r : c = (101) : (001) = 14^\circ 0'$	$13^\circ 59'$
$q : r = (035) : (101) = 18^\circ 56'$	$19^\circ 0'$

Eine deutliche Spaltbarkeit ließ sich nicht feststellen. Auf den Flächen von $\{100\}$ und $\{110\}$ waren kleine natürliche Auflösungsfiguren vorhanden, welche mit der genannten Symmetrie in Übereinstimmung waren.

Auf den Flächen von $\{100\}$, $\{001\}$ und $\{110\}$ war die Auslöschung überall senkrecht auf die Begrenzungskanten orientiert.

Fig. 5.



4-Brom-3-nitro-benzophenon.

¹⁾ Montagne, B. 48, 1031 [1915].

²⁾ Wenn kein Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wird, wie Schöpf angibt (B. 24, 3771 [1891]), so wird bei geringerer Ausbeute ein stärker gefärbtes Produkt erhalten. Auch ist es überflüssig, ein so großes Übermaß an Aluminiumchlorid zu verwenden (mehr als fünfmal die theoretische Menge).

Nitrierung des 4-Brom-3-nitro-benzophenons.

Bei der Nitrierung dieses Produktes wurde in derselben Weise verfahren, wie bei der Nitrierung des 4-Brom-benzophenons; jedoch wurde hierbei die fünffache Menge Salpetersäure genommen.

Gleichfalls wurde in derselben Weise isoliert das 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon mit dem gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, und das 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon mit dem gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

Nitrierung des 4-Chlor-benzophenons.

Die Nitrierung und Aufarbeitung fanden im ganzen statt wie beim 4-Brom-benzophenon. Das rohe Chlor-dinitro-benzophenon wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht und aus Toluol umkrystallisiert. Das erhaltene 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon schmolz bei 166° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit dem durch Nitrierung des 4-Chlor-3'-nitro-benzophenons erhaltenen 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon hatte denselben Schmelzpunkt.

Aus dem heißen Alkohol setzte sich beim Erkalten ein Produkt ab, das in heißem Benzol gelöst wurde; nach dem Erkalten wurde es mit dem Nitrierungsprodukt des 4-Chlor-2'-nitro-benzophenons geimpft; es entstanden kompakte Krystalle. Sobald andere Krystalle sich abzusetzen angingen, wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schmp. 123.5° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit dem durch Nitrierung des 4-Chlor-2'-nitro-benzophenons erhaltenen 4-Chlor-3.2'-dinitro-benzophenon hatte denselben Schmelzpunkt.

Aus der benzolischen Mutterlauge setzten sich bei langsamem Verdampfen an der Luft neben kompakten Krystallmassen kleine Bündel von Nadeln ab. Dieselben wurden gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt ca. 124°. Schmelzpunkt nach dem Erstarren 134—135.5°, bisweilen auch 136—136.5°, auch lag der Schmelzpunkt vereinzelt unter dieser Temperatur. Eine Mischprobe des Produktes mit 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon schmolz bei 136—136.5°; von neuem erstarrt, schmolz dieselbe teilweise bei ca. 122.5°; bei weiterem Erhitzen wurde die Mischung wieder fest und schmolz schließlich bei 135.5—136°.

Bei weiteren Aufnahmen der Schmelz- und Mischschmelzpunkte wurden stets ähnliche, jedoch unter sich verschiedene Schmelzpunkte gefunden. (Für alle Schmelzpunkte = T. A. K.) Diese Verbindung ist also identisch mit dem 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon, womit die Eigentümlichkeiten des Schmelz- und Mischschmelzpunktes übereinstimmen. Außerdem wurde wahrgenommen, daß durch Mischung mit

4-Chlor-3,2'-dinitro-benzophenon (Schmp. 123.5°) eine bedeutende Depression des Schmelzpunktes erzielt wurde.

Überdies wurde die Zusammensetzung durch die Analyse bestätigt:

0.1743 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 761 mm).

C₁₃H₇O₅N₂Cl. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13.

Gef. » 50.50, » 2.41, » 9.24.

4-Chlor-3-nitro-benzophenon¹⁾, (4)Cl.(3)NO₂.C₆H₃.CO.C₆H₅.

Zur Darstellung dieses Benzophenons wurde eine Mischung von 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid im Öl-bade auf 70–85° erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung ging die Verarbeitung in der gewohnten Weise vor sich. Das Produkt wurde einer Vakuum-Destillation unterzogen und entweder aus Alkohol umkrystallisiert oder in Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt. Sdp.₁₃ 235° (T. A.), Schmp. 105.5° (T. A. K.). Durch Umkrystallisieren aus Essigester setzten sich sehr schöne Krystalle ab, deren Messung von Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) gütigst übernommen wurde, für welche Liebenswürdigkeit ich ihm hiermit meinen besten Dank aussprechen möchte.

»Aus Essigester setzt sich die Verbindung in kurzprismatischen, wasserklaren, hellgelben Krystallen ab, welche meistens nach {100} abgeplattet sind und ein wenig ausgewachsen nach der Vertikal-Achse.

Rhombisch-bipyramidal.

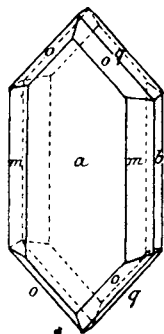
a : b : c = 0.9363 : 1 : 0.5740.

Beobachtete Formen:

- = {100}, vorherrschend,
- = {110}, breit und gut reflektierend,
- = {010} und
- = {021}, schmaler,
- = {122}, gut entwickelt und glänzend.

	Gef.:	Ber.:
: q = (010) : (021) =	* 41° 3 1/2'	—
: m = (100) : (110) =	* 43° 7'	—
: q = (021) : (021) =	97° 53'	97° 53'
: a = (122) : (100) =	75° 3'	75° 7'
: b = (122) : (010) =	61° 12 1/2'	61° 14 1/2'
: c = (122) : (001) =	—	33° 3' j
: o = (122) : (122) =	57° 35'	57° 31'
: b = (110) : (010) =	46° 53'	46° 53'
: o = (122) : (122) =	29° 54'	29° 46 1/2'
: q = (110) : (021) =	59° 4'	58° 59'
: o = (021) : (122) =	24° 4'	24° 3'

Fig. 6.



4-Chlor-3-nitro-benzophenon.

¹⁾ Maron und Fox, B. 47, 2777 [1914].

Die Krystalle sind spaltbar nach {122} und nach {001}, jedoch mit unebenen Spaltflächen. Gerade Auslöschung. Die optische Achsenebene ist {010}; wahrscheinlich ist die *c*-Achse erste Bisectrix. Die Krystalle sind dichroitisch; für Schwingungen nach der *c*-Achse sind sie auf {100} farblos, für senkrecht darauf jedoch gelb gefärbt.

Nitrierung des 4-Chlor-3-nitro-benzophenons.

Die Nitrierung dieser Verbindung erfolgte in derselben Weise wie die des 4-Brom-3-nitro-benzophenons. Ebenso wie bei der Nitrierung des 4-Chlor-benzophenons (siehe oben) wurden auch hier die beiden Produkte 4-Chlor-3.3'-dinitro- und 4-Chlor-3.2'-dinitro-benzophenon isoliert, mit denselben Schmelzpunkten und Mischschmelzpunkten.

237. St. Opolski, Z. Kowalski und J. Pilewski: Über die Salze und Ester der Nitrophenyl-acetonitrile¹⁾.

(Eingegangen am 15. August 1916.)

Unlängst haben J. Lifschitz und F. W. Jenner²⁾ die permanenatrotten und grünen Salze, sowie die grünen Ester des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils beschrieben. Diese interessante Publikation zwingt uns, die Ergebnisse unserer Untersuchungen³⁾, die zwar von anderem Standpunkte unternommen wurden, aber ihr sehr nahe kommen, zu ver-

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

²⁾ B. 48, 1730 [1915].

³⁾ Mit der Untersuchung des Phenyl-acetonitrils bin ich seit 1912 beschäftigt, wie die am 27. April 1914 diesen Berichten zugeschickte und der Akademie der Wissenschaften in Krakau schon früher vorgelegte Publikation (B. 47, 1560 [1914]) beweist. Am Schlusse dieser kleinen Abhandlung habe ich angedeutet, daß ich mich mit Nitrophenyl-acetonitrilen und ihrem Verhalten gegen Alkalien und Alkoholate befasse. In der Tat waren damals die Untersuchungen über die Salze des *o*-Nitrils (Dissert. des Hrn. Kowalski, im Juni 1912 vorgelegt) und des *p*-Nitrils, die ich selbst ausführte, abgeschlossen. Die Salze der *meta*-Verbindung wurden 1913—1914 von Hrn. Pilewski bearbeitet (Dissert. vorgelegt gegen Ende 1914). Ich habe die Absicht gehabt, das Ganze zu veröffentlichen; da wurde jedoch meine Tätigkeit durch die Kriegereignisse auf längere Zeit unterbrochen. Infolge späterer Anhäufung der zu erfüllenden Pflichten habe ich die Abhandlung der HHrn. Lifschitz und Jenner erst vor kurzer Zeit gelesen. Jetzt gebe ich die Resultate der erwähnten Arbeiten bekannt, ohne irgendwelche Prioritätsansprüche erheben zu wollen. Im Gegenteil, ich überlasse die ev. Weiterführung dieser Untersuchungen den genannten Forschern in der Hoffnung, daß in ihren Händen in kürzerer Zeit als in den meinigen noch manches Interessante auf diesem Gebiete zutage gefördert werden wird.

S. Opolski.