Vorstehend mitgetheilte Versuche wurden zu Anfang September 1890 zum Abschlufs gebracht, doch verzögerte sich deren Publication durch meinen Eintritt in den Militärdienst. Die jüngst erschienene Abhandlung von Hantzsch*) über die isomeren Oxime von p-Methoxybenzophenon stimmt, wie eine Vergleichung der beiderseitigen Resultate zeigt, im Wesentlichen mit meinen Angaben überein.

Ueber Oxime halogenirter Benzophenone;

von *Eduard Hoffmann*.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit unternommen worden, unmittelbar nach der Aufindung der raumisomeren Oxime halogenirter Ketone durch V. Meyer und Auwers sowie durch Hantzsch. Dieselben bezweckten vornehmlich zu prüfen, ob diese Isomerie, welche bei den unsymmetrischen halogenirten Benzophenonen allgemein auftritt, bei den symmetrischen *fehlt*. Dafs das in der That der Fall ist, zeigen die folgenden Versuche, sowie diejenigen, welche von M. Dittrich gleichzeitig publicirt werden.

Symmetrisches m-Dibrombenzophenon.

Im verflossenen Jahre wurde von Schäfer, Auwers und V. Meyer, Demuth und Dittrich der Nachweis geführt, dafs die Monochlor- und Monobrombenzophenone je

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 53.

zwei isomere Oxime liefern, während aus einem, durch Bromirung des Benzophenons erhaltenen, vermuthlich symmetrischen m-Dibrombenzophenon nur ein Oxim erhalten wurde. Es blieb mir nun die Aufgabe, zu ermitteln, ob das durch Bromirung von Benzophenon entstandene Dibrombenzophenon *wirklich symmetrisch* constituirt ist. Zu diesem Zwecke wurde das Oxim derselben der Beckmann'schen Umlagerung unterzogen. Es wurde in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und die roth gefärbte Lösung $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in etwa die fünfzehnfache Menge Wasser eingetragen, wobei ein reichlicher Niederschlag entstand. Dieser wurde aus Alkohol umkrystallisirt und daraus in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° erhalten, welche *Metabrombenzoylmetabromanilin* waren.

I. 0,1547 g Substanz gaben 0,1618 AgBr.

II. 0,1909 g " " 6,5 cbcm feuchtes Stickgas bei 5° C.
und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_9Br_2NO$	Gefunden	
		I.	II.
Br	45,07	44,74	—
N	3,91	—	4,11.

Zur Spaltung wurde das Anilid mit der zehnfachen Menge alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden bei 100° erhitzt. Das Product wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol verdunstet und die Lösung mit Aether extrahirt. Dieser lieferte nach dem Trocknen mit Kali und Verdunsten das entsprechende Anilin, während aus dem wässerigen, alkalischen Theile mit verdünnter Schwefelsäure *Metabrombenzoesäure* gefällt wurde; sie ergab aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 157° .

Das erhaltene Metabromanilin wurde, da es flüssig blieb und als solches nicht leicht charakterisirt werden konnte, in

das Acetylderivat übergeführt. Es wurde mit etwas überschüssigem Acetanhydrid etwa 4 Stunden auf 40 bis 50° erwärmt. Die sich dabei bildende feste Masse, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, lieferte Krystalle vom Schmelzpunkte 87°; dies ist der Schmelzpunkt des Metabromacetanilids*). Hiermit war der Beweis erbracht, dafs wir es mit *symmetrischem m-Dibrombenzophenon* zu thun hatten.

p-Dibrombenzophenon und sein Oxim.

Das m-Dibrombenzophenon war von mir dargestellt worden, weil verschiedene Versuche, symmetrisches p-Dibrombenzophenon darzustellen, dessen Gewinnung ich zunächst angestrebt hatte, zu geringe Ausbeuten gegeben hatten.

Es wurden zunächst nach Merz's**) Darstellungsmethode der Ketone p-Brombenzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid und einem Ueberschuß an Brombenzol im zugeschmolzenen Rohre 3 Tage auf 230 bis 250° erhitzt. Die krystallinische, mit öligen Partien durchtränkte Masse wurde, da sich eine Probe in Aether als fast unlöslich erwies, mit Toluol ausgekocht. Das Filtrat gab reichliche Krystalle, die mit Alkohol ausgewaschen, den Schmelzpunkt des *Anhydrids der Parabrombenzoësäure* 212° besaßen und auch als solches nachgewiesen wurden. Erst die letzte Fraction der durch wiederholtes Abdestilliren des Toluols gewonnenen Krystalle gab ein Product vom Schmelzpunkt 168 bis 170°, das aus heifsem Alkohol umkrystallisirt bei 172 bis 173° schmolz. Ich erhielt aus 50 g Parabrombenzoësäure 1,5 g Keton neben sehr viel Säureanhydrid.

Erst nach einigem Ausprobiren ist es dann gelungen, nach Friedel und Craft's Methode bessere Ausbeuten zu erhalten. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs die Säurechloride auf halogenirte Benzole bei weitem langsamer einwirken, als

*) Scheufelen, diese Annalen **231**, 175.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6, 536.

auf die halogenfreien Kohlenwasserstoffe. Aus Brombenzoylchlorid und Brombenzol erhielt ich beim Arbeiten in der gewöhnlichen Weise nur sehr wenig Keton. Erhitzt man aber das Brombenzol mit Säurechlorid und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff 1 bis 2 Tage lang auf dem Wasserbade, so ist die Ausbeute durchaus befriedigend.

Zur Darstellung des p-Brombenzoylchlorids wurde die Säure mit Phosphorpentachlorid gemischt, gelinde erwärmt, das sich bildende Phosphoroxychlorid abdestillirt und schließlich das Säurechlorid im Vacuum bei 134° und 33 mm Druck überdestillirt. Die weiße, feste Krystallmasse hatte den Schmelzpunkt 43 bis 44° . Sie wurde in überschüssigem Brombenzol gelöst und vorsichtig in schwach siedenden Schwefelkohlenstoff, in dem Aluminiumchlorid suspendirt war, unter öfterem Umschütteln eintropfen gelassen. Bei zeitweise erneutem Zusatze von Aluminiumchlorid wurde das Ganze 2 Tage am Rückflusskühler schwach gekocht. Das dunkelbraunrothe Gemisch wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt, hierauf mittelst Wasserdampf der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brombenzol abdestillirt und der Rückstand mit Natronlauge ausgekocht. Das nach einmaligem Auskochen mit Alkohol umkrystallisirte Keton besaß den Schmelzpunkt 172 bis 173° . Die Ausbeute betrug aus 12 g Säurechlorid 8 g Keton. Ein Theil der Säure konnte aus der Natronlauge wieder durch Zusatz von Salzsäure zurückgewonnen werden. Das Keton bildete harte, weiße Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer, in Aether leicht löslich sind.

I. 0,1861 g Substanz gaben 0,3121 Kohlensäure und 0,0427 Wasser.

II. 0,1651 g Substanz gaben 0,1819 AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_8Br_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	45,88	45,73	—
H	2,35	2,55	—
Br	47,06	—	47,12.
		11 *	

p-Dibrombenzophenonoxim.

Da es sich bei der Untersuchung darum handelte, ob das *p*-Dibrombenzophenon nur ein Oxim zu bilden vermag, wurden die verschiedenen Methoden zur Darstellung von Oximen angewandt. Ein Molekül des Ketons mit drei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol angerührt, wirkten nach 3 tägigem Stehen wenig ein, jedoch schon nach 3- bis 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Lösung in Wasser gegossen gab einen Niederschlag, der abfiltrirt und getrocknet bei 140° anfang zusammenzusintern, bei 144° weich wurde, aber erst bei 147 bis 149° schmolz. Nach fractionirter Krystallisation und wiederholtem Umkrystallisiren sinterte er bei 142° zusammen, wurde von 145° an weich, schmolz aber erst bei 149 bis 150°; unter dem Mikroskope konnten nur einheitliche Krystalle beobachtet werden.

Die weiteren Versuche, das Oxim nach der Auwers'schen Methode (auf 1 Molekül Keton 3 Moleküle salzsaures Hydroxylamin und 9 Moleküle Kalilauge) darzustellen, ergaben sowohl in der Wärme nach 3- bis 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, als auch in der Kälte nach 4tägigem Stehen Producte, die mit den obigen im Schmelzpunkte übereinstimmten. Bei dem in der Kälte dargestellten Oxim blieb noch reichlich unverändertes Keton zurück.

Auch die alkalischen Laugen, mit Salzsäure angesäuert, ergaben noch geringe Niederschläge von gleichem Schmelzpunkte.

Das Oxim war in Alkohol leicht löslich und konnte durch tropfenweises Hinzufügen von Wasser unter stetem Bewegen des Gefäßes krystallinisch in feinen Nadeln erhalten werden; langsam krystallisirt waren die Krystalle derb und kantig.

I. 0,2012 g Substanz gaben 0,2132 AgBr.

II. 0,1909 g " " 7 cbcm feuchtes Stickgas bei 751 mm
Druck und 12° C.

	Berechnet für $C_{13}H_9Br_2NO$	Gefunden	
		I.	II.
Br	45,07	45,28	—
N	3,93	—	4,30.

Da das Oxim, wie das bei Körpern dieser Klasse zuweilen der Fall ist, nicht auf einen völlig constanten Schmelzpunkt zu bringen war, anderseits aber die Anwesenheit von Isomeren aus der Inconstanz des Schmelzpunktes durchaus nicht erschlossen werden konnte, so hat Hr. Dr. Dittrich die analogen Versuche mit *symmetrischem Dichlorbenzophenon* angestellt. Hier fallen die Abnormitäten des Schmelzpunktes fort und es ergab sich ohne Weiteres die Bildung nur eines Oxims, während aus dem entsprechenden Monochlorderivat unter allen Umständen 2 Isomere erhalten werden.

p-Dijodbenzophenon und sein Oxim.

Die Darstellung des p-Dijodbenzophenons war im Wesentlichen dieselbe, wie die des p-Dibrombenzophenons. Ich ging von der p-Jodbenzoësäure, deren Darstellung ich nachher beschreiben werde aus, und arbeitete nach Friedel und Crafts, indem ich auf p-Jodbenzoylchlorid überschüssiges Jodbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liefs. Es bildete sich auffallender Weise *Monojodbenzophenon* neben freiem Jod und nur in ziemlich geringen Mengen das p-Dijodbenzophenon. Ersteres konnte durch Ausziehen mit heifsem Alkohol leicht getrennt werden, während das rückständige Dijodketon mit heifsem Toluol extrahirt wurde. Die Ausbeute betrug aus 20 g p-Jodbenzoësäure 1,6 g Dijodketon. Nach dem Auswaschen mit Alkohol bildet es schwach gelbliche, in Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 233 bis 234°.

0,1336 g Substanz gaben 0,4457 g AgJ.

	Berechnet für $C_{13}H_9J_2O$	Gefunden
J	58,52	58,93.

p-Dijodbenzophenonoxim.

Wiederum sollte geprüft werden, ob das Dijodbenzophenon nur *ein* Oxim liefert. Da mir nur sehr wenig Keton erübrigte, konnte ich nur eine kleine Menge verarbeiten und fand, als ich das Keton nach der Auwers'schen Methode in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin behandelte, in der Kälte nach 3 tägigem Stehen nur geringe Einwirkung, dagegen erhielt ich auf dem Wasserbade nach etwa 8 Stunden eine Lösung, die reichlich Oxim enthält. Das Product sinterte bei 164° zusammen und schmolz bei 167 bis 168°. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz es glatt bei 171 bis 173°. Das Oxim bildete feine Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

0,1241 g Substanz gaben 0,1309 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_9J_2NO$	
J	56,57	57,00.

p-Monojodbenzophenon und seine Oxime.

Zur Darstellung des p-Jodbenzophenons ging ich von p-Jodbenzoylchlorid und Benzol aus.

p-Jodbenzoësäure wurde am bequemsten aus p-Toluidin bereitet, in der Weise, daß dies zunächst nach Sandmeyer in p-Jodtoluol übergeführt wurde. Hiervon wurden je 30 g mit 1600 g wässeriger Kaliumpermanganatlösung (1 : 15) durch zehn bis zwölfstündiges Kochen oxydirt. Das Kochen geschah in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler und, zur Vermeidung des Stofsens, in einem Chlorcalciumbade. Das noch unangegriffene Jodtoluol konnte durch Wasserdämpfe nach Beendigung der Oxydation abdestillirt werden. Die wasserhelle Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, aus dem Filtrate die p-Jod-

benzoësäure mit verdünnter Salzsäure gefällt und diese, nach Auswaschen und Trocknen, aus heifsem Alkohol umkrystallisirt.

Die Säure wurde mit dem 3 fachen Gewicht Phosphoroxychlorid und der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid gemischt, dann durch vorsichtiges Erwärmen und Abdestilliren des Phosphoroxychlorides das Jodbenzoylchlorid gewonnen. Da dieses selbst im Vacuum sich nicht unzersetzt destilliren liefs, stellte ich mir analysenreines Chlorid dar, indem ich nach obigem Verfahren arbeitete, aber während 3 Stunden auf 180° im zugeschmolzenen Rohre erhitzte. Nun konnte das Chlorid mit wasserfreiem Aether extrahirt werden; es bildete weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 78°.

0,1811 g Substanz gaben 0,1586 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	C_7H_4JClO	
J	47,65	47,32.

Das Jodbenzoylchlorid wurde in überschüssigem Benzol gelöst, diese Lösung in schwach siedenden Schwefelkohlenstoff, worin Aluminiumchlorid suspendirt war, eingetragen und einen Tag am Rückflusskühler schwach gekocht. Ich erhielt so aus 20 g Säure 19 g Keton, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei 102 bis 103° schmolz.

I. 0,2441 g Substanz ergaben 0,4503 Kohlensäure und 0,0698 Wasser.

II. 0,3046 g Substanz ergaben 0,232 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9JO$	
C	50,62	50,31 —
H	2,92	3,17 —
J	41,23	— 41,39.

Es handelte sich darum, zu untersuchen, ob das p-Jodbenzophenon, analog dem p-Brom- und p-Chlorbenzophenon, fähig ist, isomere Oxime zu bilden. Es wurde defshalb die Oximierung wie oben unter verschiedener Bedingungen

vorgenommen, wobei die Auwers'sche Methode, in der Kälte ausgeführt, die besten Ausbeuten ergab. Ich liefs das Gemisch einige Tage stehen und trug es dann unter vorsichtiger Kühlung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ein. Eine Probe des Niederschlages, abfiltrirt und getrocknet, fing bei 124° an sich zu verflüssigen und schmolz völlig bei 169° ; es konnte also kein einheitliches Product vorliegen. Ich löste nun den ganzen Niederschlag in Alkohol unter gelindem Erwärmen auf. Nach einiger Zeit schieden sich aus dieser Lösung scharfkantige Blättchen aus, die abfiltrirt und mit Alkohol rasch nachgewaschen einen scharfen Schmelzpunkt 178° besaßen. Es war dies das in Alkohol schwerer lösliche, hochschmelzende Oxim.

- I. 0,2306 g Substanz ergaben 8,6 cbcm feuchtes Stickgas bei 12° C und 750 mm Druck.
 II. 0,1658 g Substanz ergaben 0,1208 AgJ.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}JNO$	Gefunden	
		I.	II.
N	4,33	4,36	—
J	39,11	—	39,42.

Die Mutterlauge obigen Oxims wurde nun tropfenweise unter stetem Umschütteln mit Wasser versetzt, wobei sich kleine Nadeln abschieden. Man konnte so fractionsweise aus der Lauge Krystalle fällen und abfiltriren, was viermal wiederholt ward; jede folgende Fraction besaß einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als die vorhergehende. Die beiden letzten Fractionen hatten nun, nochmals gelöst und ausgefällt, zuletzt einen Schmelzpunkt von 132 bis 134° . Es waren dies kleine, in verdünntem Alkohol leicht lösliche Nadeln.

- I. 0,1932 g Substanz ergaben 7,3 cbcm feuchtes Stickgas bei 10° C. und 751 mm Druck.
 II. 0,1515 g Substanz ergaben 0,1107 AgJ.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}JNO$	Gefunden	
		I.	II.
N	4,33	4,46	—
J	39,11	—	39,49.

Somit waren zwei isomere Oxime von den Schmelzpunkten 178° und 132 bis 134° isolirt.

Ueberführung des niedrig schmelzenden p-Jodbenzophenon-oxims in das höher schmelzende.

Eine kleine Menge des niedrig schmelzenden Oxims wurde etwa 12 Stunden auf 145° erhitzt, blieb dabei anfangs geschmolzen, wurde aber dann zu einer zähen Masse, durchsetzt mit Krystalldrusen. Diese mit Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle erwärmt, ergaben Krystalle vom Schmelzpunkt 178° . Es läßt sich demnach das niedrig schmelzende Oxim durch Erwärmen um etwa 10° über seinen Schmelzpunkt in das höher schmelzende überführen. Ein zu hohes Erhitzen lieferte Keton zurück.

Die vorstehenden Versuche erweisen in Uebereinstimmung mit denjenigen, welche seit dem vorigen Jahre sowohl im hiesigen — als im Laboratorium von Hn. Professor Hantzsch angestellt worden sind, daß die *unsymmetrischen* Benzophenone isomere Oxime bilden, daß aber bei den bisher untersuchten, *symmetrisch* substituirten Benzophenonen Isomerie nicht beobachtet wird.