Durch solche Fingerzeige, die ich für die Auswahl des Verkettungsmaterials bei meinen im Gange befindlichen Studien über die Phenole verfolgen werde, hat sich mir mehr und mehr die Ueberzeugung aufgedrängt, dass die sechs Benzolkohlenstoffatome in den Benzolderivaten stark aus den symmetrischen Schwingungsbahnen, die sie in Benzol selbst durchlaufen mögen, herausgedrängt sind, wie ich dies schon vor einigen Jahren in meinem »Handbuch der Stereochemie«¹⁾ erörtert habe.

509. Georg Heyl: Ueber Oxydiphenylenketon.

(Eingegangen am 23. November.)

Vor einigen Jahren hat Staedel²⁾ ein Oxydiphenylenketon (Oxyfluorenon) durch eine eigenthümliche Reaction, nämlich innere Condensation eines Benzophenonabkömmlings, erhalten. Ich habe eine Anzahl von Derivaten desselben dargestellt, die ich im Folgenden kurz beschreibe.

Als Ausgangsmaterial diente *o-o*-Dinitrobenzophenon (Schmp. 188°), welches durch Reduction mittels Eisenpulver und Eisessig nahezu quantitativ in *o-o*-Diamidobenzophenon (Schmp. 132–133°) verwandelt wurde.

Bei dieser Reduction wurde das *o-o*-Nitroamidobenzophenon aufgefunden. Lange, braungelbe Nadeln. Schmp. 149–150°.

Von Derivaten des *o-o*-Diamidobenzophenons wurden dargestellt:

Diacetverbindung,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \quad \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \end{array}$$
 Schwachgrünliche, durchsichtige, derbe Krystalle. Schmp. 154°.

o-o-Diodbenzophenon,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \end{array}$$
 Weisse, glänzende Blättchen. Schmp. 106–107°.

Feste Diazoverbindung,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array}$$
 Weisse Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen. Im Capillarröhrchen bei 111–112° Zersetzung unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

Mit α -Naphtol prachtvolle Carmoisinrothfärbung.

¹⁾ S. 788 ff.

²⁾ Diese Berichte 27, 3363; 28, 111 und Ann. d. Chem. 283, 176.

Aus dem mittels Aethylnitrit gewonnenen Diazoprodukt des *o*-Diamidobenzophenons wurden durch Zersetzen mit heissem Wasser Xanthon und Oxydiphenylenketon erhalten, die durch ihr Verhalten zu Alkalien zu trennen sind.

Reines Oxydiphenylenketon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.OH}$, bildet gelbe Nadeln. Schmp. 115°. Dasselbe wurde durch die folgenden Derivate charakterisirt:

Oxim, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{C:N.OH}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.OH}$. Schwach gelbgefärbte Nadeln. Schmp. 169—170°.

Hydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{C:N.NH.C}_6\text{H}_5}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.OH}$. Goldgelbe Nadeln. Schmp. 173—174°.

Acetylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.O(C}_2\text{H}_5\text{O)}$. Weisse Blättchen oder Nadeln. Schmp. 130—131°.

Benzoylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.O(C}_6\text{H}_5\text{.CO)}$. Gelbe Nadeln. Schmp. 128—129°.

Benzylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.O(C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{)}$. Gelbliche Nadeln. Schmp. 93—94°.

Methylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.OCH}_3$. Gelbe Nadeln. Schmp. 141.5—142.5°.

Aethylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.OC}_2\text{H}_5$. Hellgelbe Blättchen. Schmp. 99—100°.

Phenylcarbaminsäureester des Oxydiphenylenketons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.O.C}_6\text{H}_3\text{—}\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_4}$. Gelbe, seidenglänzende Nadelchen. Schmp. 148—149°.

Die Kalischmelze des Oxydiphenylenketons liefert, wie schon berichtet¹⁾,

Die *o*-Phenylsalicylsäure ähnelt sehr der Salicylsäure, mit der sie auch den gleichen Schmelzpunkt (159°) hat. Die Lösungen beider

¹⁾ Staedel, diese Berichte 28, 132.

Säuren werden durch Eisenchlorid violett, durch Kupfersulfat grün gefärbt. Sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd: *o*-Phenylsalicylsäure löst sich in kalter Schwefelsäure mit tief weinrother Farbe auf und erleidet dabei rasch innere Condensation, sodass nach kurzer Zeit durch Wasserzusatz das zurückgebildete Oxydiphenylenketon ausgeschieden werden kann. Salicylsäure, in Soda gelöst, giebt mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt intensive Rothfärbung, während *o*-Phenylsalicylsäure, analog behandelt, keine Farbenveränderung zeigt.

Von Salzen der *o*-Phenylsalicylsäure wurden das Silbersalz und das Kaliumsalz dargestellt.

Methylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.. Bis jetzt nur als Flüssigkeit erhalten.

Aethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.. Weisse Blättchen.
Schmp. 46—47°.

o-Phenylmethylnsalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$, durch Aufspaltung des Methoxydiphenylenketons erhalten. Flüssig. Silbersalz analysirt.

o-Phenyläthylsalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, analog aus Aethoxydiphenylenketon. Flüssig. Silbersalz analysirt.

Durch Reduction des Oxydiphenylenketons entsteht eine Substanz, welche weisse Nadeln vom Schmp. 201—201.5° bildet und:

$$\text{CH(OH)}$$
wahrscheinlich den Oxyfluorenalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$, darstellt.

Darmstadt. Chemisches Institut der Grossh. Techn. Hochschule.