

wasser und können ohne merkliche Gewichtsveränderung auf  $180^{\circ}$  erhitzt werden. Ihre Formel ist  $C_{24}H_{20}O_4$ .

berechnet	gefunden	
C 77.5	77.6	77.7
H 5.4	5.5	5.6

Wird das reine Aurin mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man neben Benzol noch andere, höher siedende Körper, deren Untersuchung, so wie die der im rohen Aurin noch enthaltenen Substanzen uns hoffentlich Aufschluss über die Constitution und Bildungsweise dieser verschiedenen Verbindungen geben wird.

## 172. Th. Zincke: Zwei Modificationen des Benzophenons.

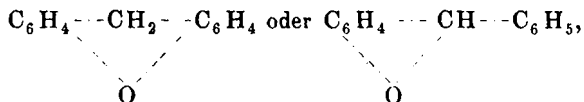
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 26. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner ersten Mittheilung über Diphenylmethan (diese Ber. IV. S. 298) habe ich die Bildung eines mit dem Benzophenon gleich zusammengesetzten, aber davon verschiedenen Körpers erwähnt; später habe ich hinzugefügt, dass sich derselbe trotz seiner abweichenden Eigenschaften als Benzophenon herausstellte (diese Berichte S. 509) und will ich jetzt die in der letztern Mittheilung erwähnten Beobachtungen kurz anführen.

Bei der Oxydation des Diphenylmethans wurde ein gegen  $300^{\circ}$  siedendes Oel erhalten, welches beim Stehen in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Die sorgfältig ausgepressten Krystalle schmolzen bei  $26-26,5^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, die constant bei  $300^{\circ}$  siedete. Das flüssige Destillat erstarrte nicht sofort, sondern es bildeten sich in demselben nach längerem Stehen — ähnlich wie in einer Salzlösung — Krystalle, die einmal entstanden, mit grosser Schnelligkeit an Grösse zunehmen und bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die erhaltenen Krystalle waren dem Anscheine nach monokline Prismen; übrigens besaßen sie grosse Aehnlichkeit mit Krystallen von Natriumnitrat oder mit Spaltungsstücken von Doppelspath. Noch schöner wurden die Krystalle erhalten, als in die geschmolzene Masse ein kleiner, zurückgehaltener Krystallsplitter geworfen wurde; derselbe war in wenigen Stunden zu einem regelmässigen Krystall geworden, während sich unabhängig von demselben eine Menge gut ausgebildeter Krystalle abschied. Die Krystalle hatten die Zusammensetzung  $C_{13}H_{10}O$ ; sie waren in Alkohol und Aether löslich, liessen sich jedoch nicht umkrystallisiren, sondern es wurde wieder die ölige Flüssigkeit erhalten, die dann nur durch einen hineingeworfenen Krystall zum Krystallisiren zu bringen war.

Die Bildung eines solchen Körpers aus dem Diphenylmethan, über dessen Constitution kein Zweifel sein konnte, musste natürlich in hohem Grade mein Interesse erregen, da die Theorie die Existenz eines zweiten Benzophenons nicht zulässt. Wäre es nun auch leicht gewesen, andere, der Zusammensetzung  $C_{13}H_{10}O$  entsprechende Structurformeln aufzustellen, wie z. B.:



so würden doch dergleichen Formeln nicht die geringste innere Wahrscheinlichkeit gehabt haben; auch hätte man sie ausserdem noch auf die Oxydationsproducte des homologen Kohlenwasserstoffes, des Benzyltoluols ausdehnen müssen, was völlig unzulässig schien. Es blieb daher, da an einen Irrthum in Betreff der Angaben über das gewöhnliche Benzophenon nicht gedacht werden konnte, nur übrig, physikalische Isomerie bei chemischer Identität anzunehmen und in dieser Richtung den Körper mit dem gewöhnlichen Benzophenon zu vergleichen.

Zur Darstellung von Benzophenon benutzte ich zunächst die hoch siedenden Theile von der Darstellung des Methylphenylketons, von denen nach wiederholtem Fractioniren die grösste Menge zwischen 298 und 303° siedete. Beim Stehen während mehrerer Tage in der Winterkälte schied sich kein Benzophenon ab, nach 4–6 wöchentlichem ganz ruhigem Stehen war jedoch die ganze Flüssigkeit mit grossen, wasserklaren Krystallen erfüllt, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem Oxydationsproduct des Diphenylmethans übereinstimmten. Sie schmolzen bei 26–26,5°, kochten unzersetzt bei 300° und gaben ein flüssiges Destillat, welches alle vorhin beschriebenen Erscheinungen, nur in grösserem Massstabe zeigte. (Die entstandenen Krystalle erreichten eine Grösse von einem halben Quadratzoll innerhalb kurzer Zeit.) Es war also hier, wo mit Bestimmtheit Benzophenon erwartet werden konnte, der andere Körper entstanden.

Jetzt wurde aus benzoesaurem Kalk Benzophenon dargestellt; schon bei der zweiten Rectification erstarrte das bei 300° Siedende in der Vorlage zu prismatischen Krystallen, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Benzophenons besaßen, so dass factisch die Existenz zweier Benzophenone erwiesen schien. Inzwischen war jedoch mit dem Oxydationsproduct des Diphenylmethans eine Umwandlung vor sich gegangen; die meisten Krystalle waren milchig und trübe geworden und zeigten jetzt das Verhalten des gewöhnlichen Benzophenons. Die noch nicht veränderten Krystalle erlitten dieselbe Umänderung beim Berühren oder gelinden Erwärmen. Das Destillat aus Methylphenylketon war dagegen noch unverändert, es liess sich bei

26° schmelzen und gab nach dem Hineinwerfen eines Krystalles die schon erwähnten Erscheinungen. Als aber, während die Bildung jener kalkspathartigen Krystalle in der Flüssigkeit vor sich ging, etwas Benzophenon hinzugefügt wurde, erstarrte das Ganze unter Erhitzung zu diesem Körper. In umgekehrter Weise liess sich der Versuch nicht ausführen; geschmolzenes Benzophenon wurde nicht durch einen Krystall der leicht schmelzbaren Modification in diese übergeführt, es erstarrte unverändert und der Krystall wirkte nur als fester Körper.

Alle diese Erscheinungen lassen sich leicht erklären: Das Benzophenon existirt in zwei verschiedenen, bei derselben Temperatur (300°) siedenden Modificationen, von denen die eine im rhombischen Systeme krystallisirend, bei 48—49° schmilzt, während die andere, welche dem monoklinen System anzugehören scheint,\*) bei 26—26,5° schmilzt. Dieser letztern Modification scheint ein bestimmter flüssiger Zustand zu entsprechen, in welchem sich die Molecüle gewissermassen in einem labilen Gleichgewichtszustande befinden; bei grosser Ruhe und niedriger Temperatur scheiden sich daraus die monoklinen Prismen ab, deren nach bestimmten Gesetzen orientirte Molecüle, ebenfalls keine stabile Gleichgewichtslage besitzen, sondern durch äussere Einflüsse, wie es scheint hauptsächlich durch abwechselnde Temperatur, in den stabilen Zustand, in das rhombische Benzophenon übergehen. Die Ursache der Bildung jenes labilen Gleichgewichts scheint hohe Temperatur zu sein; das Oxydationsproduct war wiederholt destillirt; bei der Darstellung des Methylphenylketons war starke Hitze angewandt und auch gewöhnliches Benzophenon längere Zeit gekocht ward nicht wieder fest und giebt wahrscheinlich bei richtiger Temperatur das monokline Product. Auch die Bildung durch Oxydation hat scheinbar Einfluss, wenigstens erhielt ich bei Oxydation der Diphenyl-essigsäure schon beim Erkalten der Chromsäurelösung die monoklinen Krystalle, die sich jedoch sehr rasch verwandelten.

Ähnliche physikalische Isomerien scheinen übrigens häufiger zu existiren, so würden z. B. die beiden Stilbenalkohole dahin zu rechnen sein, ebenso das sogenannte Isobenzpinakon, welches ein Benzhydrol zu sein scheint, und wahrscheinlich auch eine Menge verschiedener Körper, welche sich nur durch ihr optisches Verhalten unterscheiden.

---

\*) Es war leider versäumt zur rechten Zeit die Krystallform genau zu bestimmen.