 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über einige Derivate des Paraphenylbenzophenons

von

Gustav Koller.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

Im Jahre 1882 wurden von G. Goldschmiedt[1] einige neue Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzylchlorid und höhere aromatische Kohlenwasserstoffe dargestellt. Bei Anwendung von Diphenyl entstehen hiebei zwei isomere Benzyldiphenyle, von welchen eines sicher eine Para-, das zweite wahrscheinlich eine Orthoverbindung ist. Der Beweis für die Parastellung wurde durch die Oxydation des neuen Kohlenwasserstoffes erbracht, der hiebei zunächst in ein neues Keton, das Paraphenylbenzophenon, und dann in die bekannte Parabenzoylbenzoesäure übergeht.

Ich habe nach der Vorschrift von G. Goldschmiedt eine grössere Quantität des Paraphenylbenzophenons dargestellt und dasselbe eingehender untersucht.

Paraphenylbenzophenoxim.

Drei Gewichtstheile Parabenzophenon wurden nach der Vorschrift von Auwers in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von zwei Theilen salzsaurem Hydroxylamin und fünf Theilen Kalilauge zusammengebracht. Ein Theil des gelösten Ketones fällt hiebei aus und löst sich erst in der Wärme nach Zusatz von Alkohol wieder auf. Die Mischung wurde 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann der grösste Theil des Alkohols

[1] Monatshefte, Bd. II, S. 437.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

abgetrieben und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Der sich bildende weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse, nadelförmige Krystalle, die bei 193—194° schmelzen.

Bei der Analyse ergaben:

0·187 *g* Substanz 0·5728 *g* Kohlensäure und 0·1003 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}NO$
C..	83·42%	83·52%
H...	5·95	5·45.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0·306 *g* Substanz bei 17° C. und 752° Barometerstand 13·75 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden $N = 5·16\%$, berechnet $N = 5·11\%$ für $C_{19}H_{15}NO$.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel

$$C_6H_5—CHNO—C_6H_4—C_6H_5.$$

Diese Verbindung, die Paraphenylbenzophenoxim genannt werden kann, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Äther. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach violetter Farbe, die beim Erhitzen ins bräunlich-violette übergeht. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Um das der Theorie nach vorauszusehende stereochemisch isomere Oxim zu isoliren, wurden folgende Versuche angestellt:

I. Das Oxim wurde mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin im Rohre sechs Stunden lang auf 160° erhitzt.[1]

II. Das Oxim wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Keton in alkalischer Lösung gewonnen. Das Reactionsproduct wurde einmal aus Benzol, das zweitemal aus Äther und das drittemal aus Alkohol umkrystallisirt. Endlich versuchte man das in Eisessig gelöste Reactions-

[1] V. Meyer, Berl. Ber., Bd. XXI, S. 795.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

product durch langsame Hinzugabe von Wasser in Fractionen auszufällen.[1]

III. In die Lösung des Oxims in Eisessig wurde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und die Lösung durch 60 Stunden sich selbst überlassen.[2]

Alle diese Versuche blieben ohne positiven Erfolg, d. h. es konnte keine isomere Verbindung mit constantem Schmelzpunkte dargestellt werden. Jedesmal aber wurden Fractionen mit unregelmässigen Schmelzpunkten (181—186°) gewonnen, die eine isomere Verbindung zu enthalten schienen und die stets bei circa 165° sinterten. Durch öfteres Umkrystallisiren schienen diese Fractionen langsam in das Oxim vom Schmelzpunkte bei 193° überzugehen, so dass es selbst nach mehrwöchentlichem Umkrystallisiren nicht gelingen wollte, constante Schmelzpunkte zu erhalten. Diese Fractionen wurden der Beckmann'schen Umlagerung unterworfen, ergaben aber dasselbe Umlagerungsproduct wie das ursprüngliche Oxim (Schmelzpunkt 193°).

Umwandlung des Paraphenylbenzophenoxims in das isomere Säureanilid.

Nach der von Beckmann angegebenen Methode wurden 2 *g* Oxim unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid in Eisessig gelöst und in die Lösung getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde dann in eine Glasröhre eingeschlossen und 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, die bei 224° schmolzen, nachdem sie gewaschen und mehrmals mit Alkohol ausgekocht worden waren.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2198 *g* Substanz 0·6695 *g* Kohlensäure und 0·1155 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}NO$
C..	83·08%	83·52%
H.	5·84	5·45.

[1] A. Hantzsch, Berl. Ber., Bd. XXIII, S. 2325.
V. Meyer, Berl. Ber., Bd. XXI, S. 795.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der neue Körper ist in Alkohol und Äther nahezu unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit lichtgelber Farbe, die beim Erwärmen in eine rosa Farbe übergeht und zuletzt bräunlichgelb wird.

Bei weiteren 2 *g* Oxim wurde die mit Salzsäure gesättigte essigsaure Lösung nicht in der verschlossenen Röhre erhitzt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur durch 48 Stunden sich selbst überlassen. Auch in diesem Falle trat Krystallisation ein, und die Ausbeute war sogar besser als im vorhergehenden Falle.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0·6456 *g* Substanz bei 14° C. und 760° Barometerstand 28 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden N = 5·1%, berechnet N = 5·1% für $C_{19}H_{15}NO$.

Beim Einleiten des Salzsäuregases in die essigsaure Lösung erwärmt sich dieselbe. Verhindert man diese Erwärmung durch Eiskühlung und lässt dann die Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man, wie bereits früher erwähnt wurde, ein Reactionsproduct, das seiner Hauptmenge nach bei 181—186° schmilzt, während die Bildung von isomerem Säureanilid nur nebenbei, und zwar in sehr geringer Menge vor sich geht.

Eine weitere Partie Oxim wurde in der von Hantzsch angegebenen Weise[1] in absolutem Äther gelöst und in einer Kältemischung mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Lösung, über Nacht sich selbst überlassen, zog allmälig Wasser an, wobei das Phosphorpentachlorid langsam zersetzt wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und abdunsten gelassen. Der Rückstand stellte ein scheinbar homogenes Product dar, das bei 215—216° schmolz und dessen Schmelzpunkt auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht erhöht werden konnte. Um zu untersuchen, ob diese Verbindung verunreinigtes Säureanilid vom Schmelzpunkte 223° sei, wurde, sowie bei obigem Producte, die hydrolytische Spaltung nach den Angaben von

[1] A. Hantzsch, Berl. Ber., Bd. XXIV, S. 13.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

A. Hantzsch[1] vorgenommen. Es wurden aber in beiden Fällen dieselben Spaltungsproducte erhalten.

Spaltung des Säureanilides.

Ein Theil Säureanilid wurde mit circa der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure 6 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 160° erhitzt. Die salzsaure Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 219°

Um eine Bestätigung der Annahme zu erhalten, dass diese Verbindung Paraphenylbenzoesäure

$$C_6H_5—C_6H_4—COOH$$

(Schmelzpunkt 218—219°) sei, wurde mit Kalk erhitzt und das erwartete Diphenyl thatsächlich als Zersetzungsproduct nachgewiesen.

Das Filtrat wurde mit festem kohlensauren Natron neutralisirt, wobei in geringer Menge seidenglänzende Krystalle einer basischen Substanz ausfielen, die sich an der Luft bräunten und trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nur eine Schmelzlinie (54° bis 65°) zeigten.[2] In Folge der geringen Menge dieser Ausscheidung konnte keine weitere Untersuchung damit angestellt werden.

Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung abgedampft und die Anwesenheit von Anilin nachgewiesen durch die Gelbfärbung eines Fichtenspanes und durch das charakteristische Verhalten gegen Chlorkalklösung, Schwefelsäure und Kaliumchromat, sowie durch das gegen Bleisuperoxyd.

Das Resultat der Spaltung war bei beiden oben genannten Producten (Schmelzpunkt 224° und 216°) das gleiche, und man muss daher annehmen, dass dem gemeinsamen Ausgangsproducte, d. i. dem Oxime (Schmelzpunkt 193°) die Configuration

[1] Berl. Ber., Bd. XXIV, S. 13.

[2] Das aus dem isomeren Oxime bei dieser Reaction zu erwartende Paraphenylanilin schmilzt nach den Angaben von Schultz, Ann. B. 174 S. 212, und von Osten, Berl. Ber., Bd. VII, S. 170, bei 48—49°.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$C_6H_5-C(=HO.N)-C_6H_4-C_6H_5$$

zukommt. Es stehen demnach die Hydroxylgruppe und das nicht substituirte Phenyl in Nachbarstellung. Nach der Theorie von A. Hantzsch und A. Werner[1] liegt also die stabile Modification oder die α-Form des Paraphenylbenzophenoxims vor.

Benzoyläther des α-Paraphenylbenzophenoxims.

Ein Theil Oxim wurde mit anderthalb Theilen Benzoylchlorid verrieben und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, als noch Salzsäuregas entwich. Das Reactionsproduct wurde mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, und die wässerige Lösung mit dem darin suspendirten Niederschlage mit Äther ausgeschüttelt. Dadurch wurde das unangegriffene Oxim entfernt. Der weisse Rückstand löste sich nur in sehr viel Alkohol auf und fiel in feinen weissen Nadeln aus der Lösung aus. Die Krystalle schmelzen bei 193° und zeigen, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, die Reactionen des Oxims.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2225 *g* Substanz 0·6708 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{19}NO_2$
C	82·29%	82·75%
H.....	5·26	5·04.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0·3421 *g* Substanz bei 16° C. und 750° Barometerstand 10·75 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden $N = 3·6\%$, berechnet $N = 3·71\%$ für $C_{26}H_{19}NO_2$.

Das Reactionsproduct besteht demnach aus dem Benzoyläther des Paraphenylbenzophenoxims und besitzt folgende Constitutionsformel:

[1] Berl. Ber., XXIV, S. 13.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$C_6H_5—C_6H_4—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}=NO—COC_6H_5$$

Hydrazinverbindung des Paraphenylbenzophenons.

Ein Theil Paraphenylbenzophenon wurde in alkoholischer Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig mit der gleichen Menge Phenylhydrazin 20 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wurde hierauf zur Hälfte abgetrieben. Beim Erkalten fiel eine schmierige, seidenglänzende Masse von rothbrauner Farbe aus. Um dieselbe vollständig von Essigsäure zu befreien, wurde sie in Alkohol gelöst und die Lösung in viel Wasser gegossen. Es fallen weissgelbe Flocken aus, die getrocknet und dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht wurden. Ein Theil löst sich und färbt den Alkohol roth. Nach wiederholtem Extrahiren des immer heller werdenden Niederschlages gelingt es, denselben durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelben Nadeln zu erhalten.

Mit den Extracten fällt eine dunkelrothe amorphe Masse aus, die nicht näher untersucht wurde.

Bei der Analyse ergaben:

0·2673 *g* Substanz 0·843 *g* Kohlensäure und 0·139 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{20}N_2$
C	86·04%	86·29%
H..	5·76	5·74.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0·3104 *g* Substanz bei 15° C. und 742° Barometerstand 21·5 cm^3 Stickstoffgas, d. i. in 100 Theilen:

Gefunden N = 7·9%, berechnet N = 8·0% für $C_{25}H_{20}N_2$.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel

$$C_6H_5—C_6H_4—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}=N—NH—C_6H_5$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Hydrazinverbindung des Paraphenylbenzophenons ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Äther. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, färbt sie dieselbe grün und in der Hitze gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°. Die Ausbeute ist weit ungünstiger als bei Bildung des Oxims.

Reduction des Paraphenylbenzophenoxims.

4 *g* Oxim wurden in 250 cm^3 Alkohol gelöst und bei einer Temperatur von 50—60° successive mit 100 *g* $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam behandelt. Dabei wurde die Flüssigkeit durch geringen, aber stetigen Zusatz von Eisessig schwach sauer erhalten. Das Reactionsproduct wurde in viel Wasser gegossen. Um Krystalle zu erhalten, wurde die wässerige Lösung so lange erhitzt, bis sich die Ausscheidung wieder aufgelöst hatte. Beim Erkalten fielen feine weisse Nadeln aus, die gewaschen und getrocknet bei 161° schmolzen.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2083 *g* Substanz 0·6030 *g* Kohlensäure und 0·1320 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_2$
C	78·92%	78·99%
H.	7·0	6·6.

Es war demnach das erwartete essigsaure Salz der Aminbase.

$$C_6H_5—C_6H_4—\underset{\displaystyle NH_2CH_3COOH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}—C_6H_5$$

Das Salz ist löslich in ziemlich viel heissem Wasser, sowie leicht löslich in Alkohol und Äther. In Schwefelsäure gelöst, zeigt es die gleichen Eigenschaften wie die freie Base, d. h. es färbt kalte Schwefelsäure intensiv violett, heisse bordeauxroth und macht die Lösung auch schon in dünnen Schichten undurchsichtig.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Darstellung der freien Aminbase.

Das essigsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und mit Kalilauge zersetzt. Die Base fiel aus und ging beim Ausschütteln mit Äther in die ätherische Lösung. Dieselbe wurde mit Atzkali getrocknet und im Vacuum eingeengt, Dabei krystallisirt die Base in feinen weissen Nadeln aus, die bei 77° schmelzen.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·1988 *g* Substanz 0·6398 *g* Kohlensäure und 0·1230 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}N$
C.	87·76%	88·03%
H.	6·87	6·56.

Die der Verbindung zukommende Formel ist

$$C_6H_5-C_6H_4-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}-C_6H_5$$

Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure wurden bereits erwähnt. Die Ausbeute aus dem Oxim ist nahezu quantitativ.

Das salzsaure Salz der Base.

In die ätherische Lösung der freien Base wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das salzsaure Salz fiel dabei in weissen Nadeln aus, die unter Bräunung der Schmelze bei 252° schmelzen. Das trockene Salz, mit salpetersaurem Silber auf seinen Chlorgehalt geprüft, ergab in 0·4112 *g* Substanz

0·04854 *g* Chlor (0·1975 *g* Chlorsilber), d. i. in 100 Theilen:

Gefunden Cl = 11·89%, berechnet Cl = 11·98% für $C_{19}H_{18}NCl$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Salz löst sich in viel heissem Wasser. In Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit einem leisen Anfluge von violetter Farbe. Beim Erhitzen zeigt es die Reaction der freien Base. Die bordeauxrothe Farbe geht aber nach einiger Zeit in eine blauschwarze über.

Das salpetersaure Salz der Base.

Aus den heissen Mutterlaugen, die sich bei der Chlorbestimmung ergaben, fiel beim Erkalten das salpetersaure Salz in weissen Nadeln aus, die bei 211° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Bei der Verbrennung ergaben:

0·2361 *g* Substanz 0·6138 *g* Kohlensäure und 0·1248 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}NHNO_3$
C.....	70·9%	70·8 %
H..	5·87	5·59.

Das Salz ist, sowie die salzsaure Verbindung löslich in viel heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Äther. In kalter Schwefelsäure löst es sich mit bernsteingelber Farbe auf. Beim Erhitzen zeigt es das Verhalten der freien Base.

Das Platindoppelsalz.

Das salzsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Beim Einengen fällt das gebildete Doppelsalz in gelben Nadeln aus, die bei 191° schmelzen und eine grüne Schmelze geben. Um den Wassergehalt zu ermitteln, wurde die lufttrockene Substanz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Gewichtsabnahme betrug 7·4% und entspricht einem Gehalt von 4 Molekülen Krystallwasser.

Bei der Analyse ergaben:

0·3800 *g* Substanz 0·6825 *g* Kohlensäure und 0·1305 *g* Wasser, d. i. in 100 Theilen:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	Gefunden	Berechnet für $C_{38}H_{36}N_2PtCl_6$
C..	48·9 %	49·1 %
H.....	3·82	3·88.

Die Formel für die lufttrockene Verbindung ist also

$$2\left\{\begin{array}{l} C_6H_5-C_6H_4-\overset{\overset{H}{|}}{C}-C_6H_5 \\ NH_2-HCl \end{array}\right\} PtCl_4+4H_2O.$$

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Koller Gustav

Artikel/Article: Über einige Derivate des Paraphenylbenzophenons. 470-480