

Aus reinem 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon bildet sich — wie noch nicht beschrieben worden ist — beim Erhitzen mit Phenylhydrazin unter Hydroxylaminabspaltung glatt das 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 199—200°, dem wir als Spaltprodukt schon vorher begegneten.

0.1026 g Sbst.: 24.9 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. N 27.27. Gef. N 27.82.

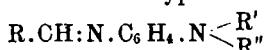
88. F. J. Moore:

Notiz zur Darstellung von Benzophenon-imid-Derivaten.

(Eingegangen am 15. Februar 1910.)

Die von Hrn. G. Reddelien unter dem gleichen Titel neulich veröffentlichte Abhandlung¹⁾ veranlaßt mich, über einige meiner diesbezüglichen Versuche schon jetzt kurz zu berichten.

Während der letzten zwei Jahre²⁾ bin ich mit der Untersuchung der farbigen Salze der Basen vom Typus



beschäftigt. Da diese am bequemsten dadurch erhältlich sind, daß man die unsymmetrisch substituierten Phenylendiamine mit Aldehyden kondensiert, so beabsichtigte ich natürlich auch, die Kondensationsprodukte solcher Basen mit Ketonen ebenfalls in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Der erste Versuch in dieser Richtung wurde mit Benzophenon und *p*-Amino-dimethylanilin angestellt. Ich habe damals, ebenso wie Hr. Reddelien, zuerst Chlorzink als Kondensationsmittel angewandt, sah aber alsbald davon ab, weil sich die Base bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit Chlorzink zu einem sehr schön kry stallisierten Doppelsalz vereinigt. Dieses Salz schien sich beim Erhitzen mit Benzophenon so wenig zu ändern, daß ich weitere Versuche aufgab und mich dem Bariumoxyd zuwandte. In der Tat ist es mir gelungen, damit mit Leichtigkeit Benzophenon mit *p*-Amino-dimethylanilin zu kondensieren. Man mischt molekulare Mengen der Substanzen mit einem Überschuß von feingepulvertem Ätzbarlyt und erhitzt im Ölbad im Wasserstoffstrom. Letzteres ist sehr zweckmäßig wegen der leichten Oxydierbarkeit der Diamine an der Luft. Hat

¹⁾ Diese Berichte 42, 4759 [1909].

²⁾ Amer. Chem. Journ. 30, 394, 1001 [1908].

das Bad eine Temperatur von etwa 180° erreicht, so findet die Reaktion ziemlich stürmisch statt und ist innerhalb einiger Minuten beendet. Durch Auskochen der Schmelze mit Alkohol erhält man leicht das Diphenylmethylene-dimethyl-*p*-phenylen-diamin mit den von Reddelien angegebenen Eigenschaften. Nur schmolz mein Präparat bei 86° zu einer klaren Flüssigkeit, während Reddelien die Bildung einer trüben Flüssigkeit zwischen 85° und 93° angibt. Es soll gleich bemerkt werden, daß in dem oben beschriebenen Versuch der Ätzbaryt mehr die Rolle eines Katalysators als die eines Kondensationsmittels zu spielen scheint, denn ein beträchtlicher Teil des gebildeten Wassers destillierte immer mit dem Wasserstoff über.

In der Erwartung, daß das Bariumoxyd auch in ähnlichen Fällen gute Dienste leisten könnte, veranlaßte ich Hrn. B. H. St. John, diese Reaktion auf ihre Allgemeinheit zu prüfen. Dieser kam zu dem überraschenden Resultat, daß, abgesehen von dem oben beschriebenen Fall, die Kondensation von Benzophenon mit Derivaten des Anilins besser ohne, als mit Bariumoxyd vor sich geht. Als positives Ergebnis seiner Versuche fand er, daß die Reaktion zwischen Benzophenon und primären Aminen leichter und glatter verläuft, als es nach den Angaben der Literatur¹⁾ zu erwarten ist. Beispielsweise erhielt Hr. St. John mit Leichtigkeit 2.5 g Benzophenon-phenyl-imid, als er 3 g Benzophenon mit 5 g Anilin nur 1 Stunde auf 210° erhitze. In solchen Fällen ist die Anwendung von Kondensationsmitteln kaum von Vorteil.

Benzophenon-imid.

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Gewinnung dieser Verbindung sind ziemlich umständlich. So erhielt zuerst Hantzsch das Hydrochlorid dieser Verbindung²⁾, als er Benzophenonchlorid mit Urethan behandelte.

Etwas später erhielt Thomae³⁾ die Base durch mehrtägiges Stehen von Benzophenon mit alkoholischem Ammoniak oder durch 30-stündiges Erhitzen einer solchen Lösung im Rohr auf 150°.

Vor geraumer Zeit ist es mir nun gelungen, das Hydrobromid dieser Base sehr bequem und in beliebigen Mengen durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Chloroformlösung von Diphenyl-dibrommethan zu erhalten. Letzteres erhält man sehr leicht durch Eintröpfeln von Brom in auf 150° erhitztes Diphenylmethan nach der Vorschrift von Friedel und Bälschon⁴⁾. Man

¹⁾ Vergl. Graebe, diese Berichte **32**, 1678 [1899].

²⁾ Diese Berichte **24**, 3516 [1891]. ³⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 395 [1905].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. [2] **39**, 339.

leitet das Ammoniak so lange in die Flüssigkeit ein, bis die Menge des Bromammoniums der nach der Gleichung:



berechneten entspricht. Filtriert man vom Bromammonium ab und dampft die Flüssigkeit etwas ein, so scheidet sich das bromwasserstoffsaure Benzophenon-imid als gelblich-weißer Niederschlag aus. Das Salz kann in sehr schönen, weißen Nadeln aus Eisessig erhalten werden, nur muß der Eisessig völlig wasserfrei sein, sonst setzt sich das Salz mit dem Wasser im Sinne folgender Gleichung:



um, und so können beträchtliche Mengen beim Umkristallisieren verloren gehen.

Wie schon Hantzsch beim salzauren Salz beobachtet hat, kann man durch Behandeln mit Ammoniak in Chloroformlösung die Halogenwasserstoffsäure abspalten und so die freie Base erhalten. Leitet man also in die Lösung des Diphenyl-dibrommethans so lange Ammoniak ein, als Bromammonium gebildet wird, so erhält man die Base unmittelbar. Ein solches Verfahren ist aber kaum zu empfehlen, da ich hierbei nie ein schönes Produkt erhalten habe.

Man tut besser, das Salz zuerst darzustellen, dieses zu reinigen und dann die freie Base nach der Methode von Hantzsch oder von Thomae zu bereiten.

Weiter ist noch zu erwähnen, daß ich ebenfalls die Bildung des oben beschriebenen Salzes bei einer ziemlich fern liegenden Reaktion habe beobachten können. Es handelte sich um die Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids auf Benzboramid. Bei der Zersetzung des Produkts mit wäßriger Salzsäure entstand das Salz. Da die Salze des Benzophenonimids sich alle sehr leicht durch wäßrige Flüssigkeiten in Benzophenon und Bromammonium zersetzen, so ging der Hauptteil des Produkts jedesmal verloren. Ich verdanke es aber dem experimentellen Geschick meines damaligen Assistenten, Hrn. R. S. Hatch, daß er einige Zentigramme des so gewonnenen Salzes isolieren konnte. Der Mechanismus dieser Reaktion bedarf noch der Aufklärung.

Endlich sage ich den Hrn. R. S. Hatch, C. G. Derick, G. F. White und B. H. St. John, deren Beobachtungen auf sehr verschiedenen Gebieten sich hier vereinigt finden, auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, 3. Febr. 1910.