

Schmp. 60° zeigte keine Depression. Hiermit dürfte die Konstitution als Di-trimethylenglykol-äther zur Genüge sichergestellt sein.

Zum Schlusse sei noch die bemerkenswerte Tatsache mitgeteilt, daß sich die oben beschriebenen Polyäther auch schon durch längeres Kochen von Trimethylenglykol bilden. Bei öfterem langsamen Destillieren des Glykols unter gewöhnlichem Druck entstand stets eine größere Menge über 220° siedender Rückstand, in dem durch Molekulargewichts-Bestimmungen höher molekulare Glykole, vor allem der Di-äther, festgestellt wurden.

Bei den Arbeiten hat mir Frl. Johanna Schmidt wertvolle Hilfe geleistet, für die ihr hiermit bestens gedankt sei.

353. G. Raddelien: Über die gegenseitige Verdrängung der Aminreste bei Anilen.

(Eingegangen am 18. Oktober 1921.)

Die Darstellung der Keton-anile $R_2C:N.C_6H_5$ kann, wie ich gezeigt habe¹⁾, vorteilhaft in der Weise geschehen, daß man dem Gemisch von Keton und Anilin bei höherer Temperatur eine kleine Menge eines geeigneten Katalysators, Zinkchlorid-Anilin oder Halogenwasserstoffsäure, hinzusetzt. Die Wasser-Abspaltung erfolgt dann meistens glatt in wenigen Minuten. Bei höhermolekularen Ketonen und bei manchen substituierten Anilinen gibt das Verfahren jedoch wegen deren Reaktionsträgheit nur schlechte Ausbeuten. Zum Studium der Beeinflussung der C:N-Bindung durch Substituenten waren aber solche Verbindungen sehr erwünscht. Die gesuchten Anile ließen sich nun glatt erhalten, wenn man statt von den Ketonen von den einfachen Keton-anilen ausging und diese mit dem betreffenden Amin erhitzte, wobei folgende Umsetzung eintrat:

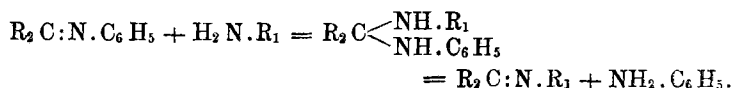


Führt man diese Reaktion im Vakuum bei geeigneter Temperatur aus²⁾, so destilliert das abgespaltene Anilin meist quantitativ ab. So läßt sich Benzophenon- β -naphthil aus Benzophenon und β -Naphthylamin nur schwierig gewinnen. Erhitzt man aber Benzophenon-anil mit β -Naphthylamin, so entsteht die Verbindung glatt.

Dieser neue Weg zur Darstellung von Keton-anilen läuft auf eine gegenseitige Verdrängung der Aminreste in diesen Substanzen

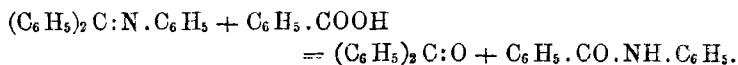
¹⁾ B. 42, 4759 [1909]; 46, 2718 [1913]. ²⁾ B. 53, 340 [1920].

heraus, die so zu deuten ist, daß in erster Phase eine Diphenamin-Verbindung gebildet wird, die nachträglich ein Mol Amin abgespaltet:

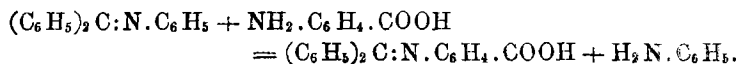


Solche Diphenamin-Verbindungen von Aldehyden, z. B. vom Chloral, sind in großer Zahl bekannt. Maßgebend dafür, welches Amin schließlich aus diesen Verbindungen bei höherer Temperatur abgespalten wird, sind nun drei Faktoren: 1. Die Flüchtigkeit desamins, 2. die chemische Affinität zum Keton- oder Aldehydest, 3. die Konzentration desamins. Sorgt man nicht für die Entfernung des abgespaltenenamins (z. B. durch Abdestillieren), so tritt ein durch das Massenwirkungsgesetz geregelter Gleichgewichtszustand ein. Erhöht man die Konzentration des neu eintretendenamins sehr bedeutend, so gelingt es schließlich, auch schwerer flüchtige Amine durch ein leichter flüchtiges zu verdrängen. So wurde aus Benzophenon-anil durch Einleiten eines starken Überschusses von Ammoniak bei 200° das Benzophenon-imid, $(C_6H_5)_2C:NH$, gewonnen, und ebenso aus Fluorenon-anil das Fluorenon-imid¹⁾, $(C_6H_4)_2C:NH$. Ganz analog erhält man durch Verwendung von Methylamin die noch unbekannten Verbindungen Benzophenon-[methyl-imid], $(C_6H_5)_2C:N.CH_3$ (farbloses Öl) und Fluorenon-[methyl-imid], $(C_6H_4)_2C:N.CH_3$ (hellgelbe Krystalle). Es ist also hiermit ein Weg gegeben, zu Schiffischen Basen aus Ketonen und aliphatischen Aminen zu gelangen.

Der Aminrest in den Keton-anilen wird auch durch Aminosäuren verdrängt. Es war denkbar, daß die Reaktion hier einen andersartigen Verlauf nehmen würde, indem die COOH-Gruppe auf die C:N-Gruppe spaltend wirkte. In der Tat spaltet Benzoesäure bei 8-stündigem Erhitzen auf 180—200° das Benzophenon-anil in Benzophenon und Benzanilid:



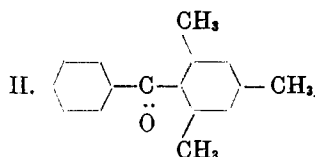
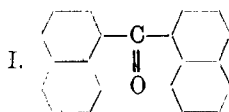
p-Amino-benzoesäure setzt sich jedoch mit Benzophenon-anil in wenigen Minuten glatt um in [Benzophenon-anil]-*p*'-carbonsäure und Anilin:



Es gelingt auch mittels der Verdrängungsreaktion, Anile zu erhalten, deren direkte Bildung aus Keton und Anilin durch sterische Hinderung sehr erschwert wird bzw. ganz ausbleibt. So entsteht

¹⁾ Kliegl, B. 43, 2495 [1910].

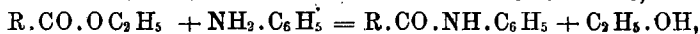
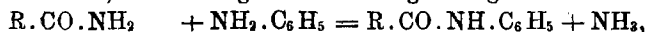
z. B. aus Di- α -naphthylketon (I.) beim Erhitzen mit Anilin kein Anil. Das Keton kann als zweimal in *ortho*-Stellung substituiertes Benzophenon aufgefaßt werden und verhält sich wie das ebenso beschaffene Mesityl-phenyl-keton (II.), welches auch kein Anil bildet¹⁾.



Geht man jedoch vom Di- α -naphthylketon-imid, $(C_{10}H_7)_2C:NH$, aus, welches sich aus α -Naphthonitril und α -Naphthyl-magnesiumbromid nach Tschitschibabin und Korjagin²⁾ gewinnen läßt, so erhält man beim Erhitzen mit Anilin bzw. α -Naphthylamin die gesuchten Anile $(C_{10}H_7)_2C:N.C_6H_5$ und $(C_{10}H_7)_2C:N.C_{10}H_7$ als gelbe, schön krystallisierende Substanzen.

Alle diese Verdrängungsreaktionen werden durch Katalysatoren sehr erleichtert, und zwar sind dieselben Katalysatoren wirksam wie bei der Bildung von Anilen aus Ketonen und Anilin, nämlich halogenwasserstoffsäure Amine oder Zinkchlorid-Anilin. Bei vielen Reaktionen ist ein Zusatz eines solchen Katalysators nicht notwendig, da die Reaktion für sich allein mit genügender Schnelligkeit verläuft. Bei höhermolekularen Anilinen wie *p*-Amino-diphenylamin, *p*-Amino-azobenzol³⁾ tritt die Wirksamkeit der Katalysatoren sehr deutlich hervor.

Die Verdrängungsreaktion bei den Anilen steht in Analogie zu andern bekannten Verdrängungsreaktionen bei Säure-amiden bzw. Säure-estern, welche folgende Gleichungen zeigen:



Die letzte Gleichung enthält den bei Säure-estern häufig beobachteten Vorgang⁴⁾, welcher als »Umesterung« bezeichnet wird. Analog könnte man die bei den Anilen und den Säure-amiden beobachtete Verdrängung des Aminrestes als »Umaminierung« bezeichnen.

Auch bei der Umaminierung der Säure-amide sind die gleichen Katalysatoren wirksam, wie bei der Umaminierung der Anile und wie

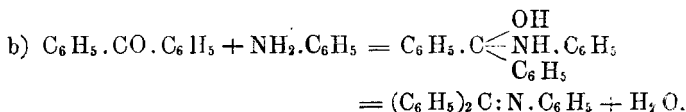
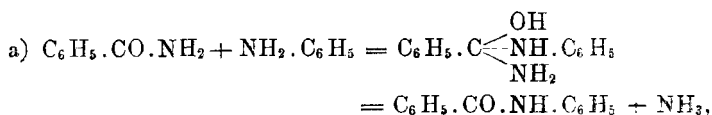
¹⁾ B. 48, 1472 [1915].

²⁾ C. 1914, I 1658; Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 45, 1823.

³⁾ B. 53, 340 [1920].

⁴⁾ Purdie, B. 20, 1555 [1887]; Soc. 53, 391 [1887]; Emil Fischer, B. 52, 330 [1919]; Grün, B. 54, 290 [1921].

bei der Bildung der Anile aus Ketonen und Anilin. Erhitzt man nämlich Benzamid und Anilin auf 180°, so wird die Ammoniak-Entwicklung sofort besonders lebhaft, wenn man ein wenig bromwasserstoffsäures Anilin (oder einen Tropfen Bromwasserstoffsäure) hinzugibt. Dies ist ein bedeutsamer Hinweis darauf, daß die Umaminierung der Säureamide kein direkter Substitutionsvorgang ist, sondern eine Anlagerungsreaktion an der Carbonylgruppe (Gleichung a), gerade so wie bei der Anilbildung¹⁾ (Gleichung b):



Schließlich möchte ich darauf hinweisen, daß die leichte Bildung von Hydrazonen aus Anilen (unter Anilin-Abspaltung), auf die ich schon früher hingewiesen habe²⁾, auch eine Umaminierungsreaktion vorstellt. Man kann davon Gebrauch machen zur Darstellung von Hydrazonen, die sich auf dem direkten Weg nicht gewinnen lassen. Die noch unbekannten Benzoyl-hydrazone des Benzophenons $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und des Fluorenonis $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ließen sich so leicht erhalten.

Versuche.

1. Benzophenon- β -naphthil, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. 7 g Benzophenon-anil (1 Mol) und 4 g β -Naphthylamin (1 Mol) wurden in einem Anschütz-Kolben auf 120° erhitzt und der Kolben sodann evakuiert. Sehr bald destillierte Anilin über. Die Temperatur wurde innerhalb einer Viertelstunde auf 180° gesteigert, wobei sich in der Vorlage 2.3 g Anilin (Theorie 2.6 g) sammelten. Die erkaltete Schmelze wurde mit Alkohol angerührt, wobei sie sehr bald zu einem Brei, gelber Krystalle erstarrte. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6.5 g.

0.1783 g Subst.: 0.5879 g CO_2 , 0.0809 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 89.93, H 5.64.

Gef. » 89.87, » 5.58.

Das Benzophenon- β -naphthil bildet kurze dicke, grünlich-gelbe Prismen, Schmp. 96.5°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

¹⁾ B. 43, 2476 [1910]. ²⁾ B. 46, 2714 [1913].

Konz. Schwefelsäure löst mit starker Halochromie zu einer orange-farbenen Lösung. Wäßrige Salzsäure spaltet das Anil beim Kochen, alkoholische Salzsäure schon in der Kälte, wobei sich die anfangs rotgelbe Lösung rasch völlig entfärbt. Als Spaltungsprodukte wurden Benzophenon und β -Naphthylamin, Schmp. 110°, nachgewiesen.

Benzophenon und β -Naphthylamin vereinigen sich nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bei 200° auch zum Anil. Doch ist die Ausbeute klein und die Trennung vom unverbrauchten β -Naphthylamin schwierig.

2. [Fluorenyliden-*p*-amino]-biphenyl (Fluorenon-[*p*-diphenyl-yl-imid]), $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.C_6H_5$. 2.5 g Fluorenon-anil¹⁾ (1 Mol) wurden mit 1.7 g *p*-Amino-biphenyl (1 Mol) im Vakuum von 14 mm auf 180–190° 20 Min. erhitzt. Abgespaltenes Anilin 0.7 g (Theorie 0.7 g). Die Schmelze erstarrte krystallinisch und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g.

0.1150 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 0.4859 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₂₅H₁₇N. Ber. C 90.60, H 5.17.

Gef. » 89.64, 90.27, » 5.63, 5.22.

Der Körper bildet kurze, goldgelbe Prismen, Schmp. 186°. Löslichkeiten wie bei 1. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Durch heiße, wäßrige Salzsäure wird die Verbindung rasch in Fluorenon und *p*-Amino-biphenyl, Schmp. 53°, gespalten.

3. Di- α -naphthylketon-anil, $(C_{10}H_7)_2C:N.C_6H_5$. a) Zunächst wurde nach Tschitschibabin und Korjagin²⁾ das Di- α -naphthylketon-imid, $(C_{10}H_7)_2C:NH$, hergestellt. Das Produkt wurde durch Destillation im abs. Vakuum [mittels Volmer-Pumpe³⁾] gereinigt. Schneeweiße Nadeln, Schmp. 87°, aus Petroläther. — 4 g Di- α -naphthylketon-imid und 1.5 g Anilin wurden nach Zusatz von ein wenig bromwasserstoffsäurem Anilin im Wasserstoff-Strom $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 180° erhitzt. Die Schmelze, die allmählich Ammoniak abspaltete, wurde nach dem Erkalten mit Alkohol digeriert und die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3.4 g.

0.1349 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

C₂₇H₁₉N. Ber. C 90.72, H 5.36.

Gef. » 90.63, » 5.66.

Das Anil bildet schwach gelbliche Prismen, Schmp. 155°, und ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton. In konz. Schwefelsäure löst sich das Anil goldgelb. Durch Salzsäure wird die Verbindung nur langsam gespalten, offenbar wegen

¹⁾ B. 46, 2721 [1913]. ²⁾ C. 1914, I 1658.

³⁾ B. 52, 804 [1919].

der sterischen Hinderung der beiden α -Naphthylgruppen. Erst nach 2-stündigem Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird die anfangs intensiv gelbe Lösung des Anils vollkommen farblos. Als Spaltungsprodukte wurden nachgewiesen Di- α -naphthylketon¹⁾, farblose Nadeln, Schmp. 100° (intensive Rotfärbung mit Schwefelsäure) und Anilin.

b) Auch aus dem salzsäuren Salz des Di- α -naphthylketon-imids läßt sich durch direktes Erhitzen mit Anilin das Anil gewinnen, doch ist die Ausbeute erheblich kleiner: 5 g salzsaures Keton-imid wurden mit 3 g Anilin (2 Mol) zu einem dicken Brei angerührt und im Kohlensäure-Strom 1 Stde. auf 180° erhitzt, wobei Ammoniak unter Blasenentwicklung entweicht. Beim Abkühlen entsteht ein dickes, langsam erstarrendes Öl, welches mit gelinde erwärmtem Alkohol allmählich Krystalle absetzt, Schmp. 154°; Ausbeute 2 g.

4. Di- α -naphthylketon- α -naphthil, $(C_{10}H_7)_2C:N.C_{10}H_7$. 4 g Di- α -naphthylketon-imid und 2.2 g α -Naphthylamin wurden mit ein wenig bromwasserstoffsäurem Anilin $\frac{3}{4}$ Stdn. im Wasserstoff-Strom auf 220—270° erhitzt. Die Ammoniak-Entwicklung trat nur langsam ein. Aus der erkalteten Schmelze wurde durch Digerieren und Umkrystallisieren mit Alkohol das Naphthil in Form von grüngelben Krystallen isoliert. Ausbeute 3.5 g.

0.1472 g Sbst.: 0.4947 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1337 g Sbst.: 0.4497 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

$C_{21}H_{21}N$. Ber. C 91.36, H 5.20.
Gef. » 91.66, 91.66, » 5.29, 5.48.

Das Naphthil bildet kurze gelbe Prismen, Schmp. 211°. In Alkohol ist es sehr schwer löslich, ebenso in Äther. Leichter löst es sich in Benzol und Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst es sich intensiv goldgelb. Beim Kochen mit wäßriger Salzsäure wird es kaum hydrolysiert. Erst nach stundenlangem Kochen mit alkoholischer Salzsäure war das Anil unter Entfärbung zersetzt. Als Spaltungsprodukte wurden nachgewiesen Di- α -naphthylketon, Schmp. 100°, und α -Naphthylamin (Benzo- α -naphthalid: Schmp. 156°).

5. [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-diphenylamin (Benzophenon-[*p*-anilino-anil]), $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.NH.C_6H_5$: 8.6 g Benzophenon-anil (1 Mol.) und 6.1 g *p*-Amino-diphenylamin (1 Mol) wurden nach Zusatz von ein wenig salzsaurem Benzophenon-anil als Katalysator auf 190° erhitzt. Nach Eintritt der Reaktion wurde das Reaktionsgefäß evakuiert und die Temperatur während 20 Min. bis auf 230° gesteigert. Abgespaltenes Anilin 2.9 g (Theorie 3.1 g). Die erkaltete Schmelze wurde in Benzol gelöst, vom salzsauren Salz abfiltriert, das Filtrat eingedampft und dann im Vakuum fraktioniert. Bei

¹⁾ Schmidlin und Massini, B. 42, 2388 [1909]; Bauer, B. 42, 2588 [1909].

320° und 16 mm ging die gesuchte Verbindung als roter Dampf über, der in der Vorlage zu einem roten Lack erstarrte. Beim Überschichten mit Methylalkohol wurde dieser Lack nach einiger Zeit krystallinisch und ließ sich dann aus Methylalkohol mit Hilfe einer Kältemischung umkrystallisieren. Ausbeute 7,5 g.

0.1081 g Sbst.: 0.3411 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1146 g Sbst.: 8.26 ccm N (24°, 756 mm). — 0.2411 g Sbst.: 17.5 ccm N (24°, 757 mm).

C₂₅H₂₀N₂. Ber. C 86.16, H 5.79, N 8.04.

Gef. » 86.14, » 5.94, » 7.99, 8.04.

Die Substanz bildet dunkelgelbe, schief abgeschnittene, viereckige Säulchen, Schmp. 111°, und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten in Methylalkohol und Ligroin. Wäßrige und alkoholische Salzsäure färben und lösen die Substanz sofort tief purpurrot. Beim Kochen wird die Lösung rasch vollständig entfärbt. Als Spaltungsprodukte wurden Benzophenon und *p*-Aminodiphenylamin (durch die Indamin-Reaktion) nachgewiesen. Konz. Schwefelsäure löst dagegen die Substanz ohne erkennbare Halochromie mit hellgelber Farbe. Letztere Tatsache steht in gutem Einklang mit den Beobachtungen von F. J. Moore¹⁾, welcher zeigte, daß bei den *p*-Amino-anilen die einsäurigen Salze stark farbig, die zweisäurigen Salze dagegen wieder sehr schwach farbig sind. In der schwefelsauren Lösung ist ohne Zweifel ein mehrsäuriges Salz anzunehmen. Dies läßt sich zeigen, wenn man einige Tropfen der hellgelben schwefelsauren Lösung in kaltes Wasser gießt. Letzteres färbt sich sofort intensiv rot und enthält infolge der Hydrolyse jetzt auch das einsäurige Salz.

6. [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-benzoesäure ([Benzophenon-anil]-*p'*-carbonsäure), (C₆H₅)₂C:N.C₆H₄.COOH. Diese Substanz ist schon von Hantzsch und Kraft²⁾ aus Benzophenon-chlorid und *p*-Amino-benzoesäure hergestellt worden. Durch Kondensation von Benzophenon mit *p*-Amino-benzoesäure läßt sie sich nicht erhalten, dagegen sehr leicht nach dem Verdrängungsprinzip aus Benzophenon-anil bzw. Benzophenon-imid:

a) 5.2 g Benzophenon-anil und 3 g *p*-Amino-benzoesäure werden im Anschütz-Kolben mit etwas bromwasserstoffsäurem Anilin auf 180° erhitzt. Nach Eintritt der Reaktion wird der Kolben evakuiert und noch 10 Min. auf 180—200° erhitzt, wobei das abgespaltene Anilin völlig abdestilliert. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt rasch zu einer gelben Krystallmasse, die in wenig heißem Nitro-

¹⁾ Am. Soc. 30, 394, 1001 [1903]; C. 1908 I 1539, II 687.

²⁾ B. 24, 3522 [1891].

benzol gelöst und sodann mit wasserfreiem Äther versetzt wird. Die ausgeschiedene gelbe Säure wird zur Entfernung von bromwasserstoffsäuren Salzen mit verd. Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Chloroform oder durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit verd. Essigsäure gereinigt. Umkrystallisieren aus Alkohol empfiehlt sich nicht, da die Säure beim Kochen mit Alkohol Zersetzung erleidet. Ausbeute 4 g.

0.1502 g Sbst.: 0.4394 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₂₀H₁₅O₂N. Ber. C 79.71, H 5.02.

Gef. » 79.78, » 5.11.

Die [Benzophenon-anil]-*p'*-carbonsäure bildet, wie schon Hantzsch und Kraft angeben, kurze hellgelbe Prismen, Schmp. 240°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Nitro-benzol, schwer löslich in Alkohol und Benzol, nahezu unlöslich in wasserfreiem Äther. Konz. Schwefelsäure färbt die Substanz intensiv gelb. Durch verd. Säuren wird die Substanz beim Kochen nur langsam hydrolysiert. Bemerkenswerterweise bewirkt aber Kochen mit Wasser schon eine teilweise Spaltung (Selbstverseifung, vergl. die auf S. 3132 folgende Abhandlung), während die Keton-anile sonst gegen Wasser vollkommen resistent sind. Die Lösung des Natriumsalzes (6c) ist dagegen ganz beständig.

b) Aus Benzophenon-imid. 10.8 g Benzophenon-imid (Darstellung siehe 8.) und 8 g *p*-Amino-benzoesäure wurden im Wasserstoff-Strom $\frac{1}{2}$ Stde. auf 180–190° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Alkohol angerührt. Die Säure krystallisiert rasch aus und ist gleich rein; Schmp. 240°. Ausbeute 10 g.

c) Das Natriumsalz der [Benzophenon-anil]-*p'*-carbonsäure ließ sich erhalten, indem der in Alkohol suspendierten Säure die äquivalente Menge Natriumalkoholat zugesetzt wurde. Die Säure löst sich auf und das Natriumsalz fällt alsbald als intensiv gelber Krystallsand aus. Das in analoger Weise hergestellte Kaliumsalz ergab folgende Zahlen:

0.2800 g Sbst.: 0.2050 g K₂CO₃.

C₂₀H₁₄O₂NK. Ber. K 11.52. Gef. K 11.60.

In Wasser lösen sich die Salze leicht mit intensiv gelber Farbe.

7. [Fluorenon-anil]-*p'*-carbonsäure, (C₆H₄)₂C:N.C₆H₄.COOH. Die Säure wurde unter denselben Bedingungen wie die [Benzophenon-anil]-*p'*-carbonsäure (6a) aus 5.2 g Fluorenon-anil und 3 g *p*-Amino-benzoesäure hergestellt. Ausbeute 4 g.

0.1200 g Sbst.: 0.3522 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₂₀H₁₃O₂N. Ber. C 80.24, H 4.38.

Gef. » 80.07, » 4.59.

Die [Fluorenon-anil]-*p'*-carbonsäure bildet gelbe Blättchen, Schmp. 253°. Konz. Schwefelsäure färbt die Substanz rot. Löslichkeit und Spaltbarkeit sind der [Benzophenon-anil]-carbonsäure ganz analog.

8. Benzophenon-imid, $(C_6H_5)_2C:NH$. Diese Substanz ist von Hantzsch und Kraft¹⁾ entdeckt und später von anderen Forschern²⁾ auf verschiedenen Wegen mehrfach dargestellt worden. In einfacher und schneller Weise läßt sich die Verbindung durch Spaltung von Benzophenon-anil mit Ammoniak gewinnen.

10 g Benzophenon-anil werden mit etwas bromwasserstoffsäurem Anilin in einem Fraktionier-Kolben mit niedrigem Ansatz auf 200° erhitzt und durch die Schmelze ein Strom trocknen Ammoniaks hindurch geleitet, der so geregelt ist, daß das Anilin langsam abdestilliert. Wenn $\frac{2}{3}$ der theoretisch berechneten Menge Anilin übergegangen sind, was nach ca. 1 Stde. der Fall ist, empfiehlt es sich, die Reaktion abzubrechen, da sonst eine beträchtliche Menge des gebildeten Imids mit übergeht. Man kann nun das Reaktionsprodukt direkt im Vakuum destillieren, wobei das Imid bei 158°_{12 mm} als schwachgelbes Öl übergeht. Zweckmäßig entfernt man aber erst die bromwasserstoffsäuren Salze, indem man die Schmelze in Benzol oder Äther löst, nach einigen Stunden von den ausgeschiedenen Salzen filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und nun den Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 3.5 g.

Das Imid ist in reinem Zustande farblos. Bei längerem Stehen färbt es sich etwas gelblich und beginnt nach Ammoniak zu riechen.

9. Fluorenon-imid, $(C_6H_4)_2C:NH$. Diese Verbindung ist schon von Kliegl³⁾ durch Reduktion von Fluorenon-oxim erhalten worden. Aus Fluorenon-anil⁴⁾ gewinnt man sie durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine auf 210° gehaltene Schmelze des Anils, der man etwas salzsaures Anilin zugesetzt hat. Auch hier unterbricht man zweckmäßig die Reaktion, wenn $\frac{2}{3}$ der berechneten Anilinmenge übergegangen sind, da sonst Fluorenon-imid mit übergeht, was man leicht daran erkennt, daß das sehr krystallisationsfähige Imid sich in gelben Krystallen am Kühlrohr absetzt. Zwischen 190° und 200° bei 13 mm destilliert das Imid über und erstarrt sofort in der Vorlage. Ausbeute aus 10 g Anil 4—5 g. Schmp. 124°, aus Ligroin. Das Fluorenon-imid bildete hellgelbe, feine Nadelchen, die von konz. Schwefelsäure orangerot gefärbt wurden, und zeigte die von Kliegl angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ B. 24, 3516 [1891].

²⁾ Thomae, Ar. 243, 395 [1905]; F. J. Moore, B. 43, 564 [1910]; Moureu und Mignonac, C. r. 156, 1801 [1913] (C. 1913, II 497); Mignonac, C. r. 169, 237 [1919] (C. 1919, II 1005).

³⁾ B. 43, 2495 [1910].

⁴⁾ B. 46, 2721 [1913].

10. Benzophenon-[methyl-imid], $(C_6H_5)_2C:N.CH_3$. 10 g Benzophenon-anil wurden mit etwas bromwasserstoffsäurem Anilin auf 200—210° erhitzt und durch die Schmelze ein Strom von trockenem Methylamin (durch Erwärmen von salzsaurem Methylamin mit 30-proz. Kalilauge hergestellt) geleitet. Der Überschuß des Methylamins wurde durch Einleiten in Salzsäure wieder gebunden. Wenn ca. 3 g Anilin überdestilliert waren, was ca. 1 Stde. dauerte, wurde die Reaktion unterbrochen und wie bei 8. weitergearbeitet. Das Rohprodukt, 6 g, destillierte zwischen 155—165° bei 15 mm als hellgelbes Öl über. Daraus wurden 3,5 g reine Substanz durch Rektifizieren gewonnen; Sdp.₁₃ 158—159°.

0.1093 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86.10, H 6.71.

Gef. » 86.00, » 6.63.

Das Benzophenon-[methyl-imid] ist ein farbloses Öl, welches bei längerem Stehen sich gelblich färbt. Von verd. Salzsäure wird die Substanz leicht in Benzophenon (Impfprobe) und salzsaures Methylamin (Isonitril-Reaktion) gespalten. Konz. Schwefelsäure färbt gelb.

11. Fluorenon-[methyl-imid], $(C_6H_4)_2C:N.CH_3$, analog wie Benzophenon-[methyl-imid] hergestellt. Aus 10 g Fluorenon-anil wurden 3 g eines gelben, bei 200—210°_{13 mm} siedenden Öles erhalten, welches nach einiger Zeit erstarrte und aus Petroläther umkrystallisiert wurde.

0.1352 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.01, H 5.74.

Gef. » 87.17, » 6.00.

Das Fluorenon-[methyl-imid] krystallisiert in schwach gelb gefärbten Blättchen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, Schmp. 110—111°. Konz. Schwefelsäure färbt orangerot. Verd. Salzsäure spaltet die Verbindung leicht in Fluorenon (Schmp. 84°) und Methylamin (Isonitril-Reaktion).

12. Benzophenon-[benzoyl-hydrazon], $(C_6H_5)_2C:N.NH.CO.C_6H_5$. Molekulare Mengen Benzophenon-anil und Benzoyl-hydrazin wurden in einem Kölbchen allmählich auf 100° erhitzt, wobei unter Abspaltung von Anilin eine ölige Masse entstand. Nach 15 Min. war die Reaktion beendet. Die erkaltete Schmelze krystallisierte in Berührung mit Alkohol. Die vorsichtig ausgewaschenen Krystalle wurden aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Die Reaktion verläuft auch durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten nahezu quantitativ.

0.2071 g Sbst.: 16.7 ccm N (19°, 756.5 mm).

$C_{20}H_{16}ON_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.38.

Das Hydrazon bildet kleine, weiße Säulen, Schmp. 115.5°, und ist in Chloroform, Äther und Benzol leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Der Körper zeigt mit konz. Schwefelsäure schwache Halochromie (hellgelb) und gibt die Bülowsche Reaktion nicht. Durch verd. Mineralsäuren wird die Substanz langsam, beim Kochen rasch in Benzophenon (Phenyl-hydrazon: Schmp. 137°) und Benzoyl-hydrazin (nachgewiesen durch Reduktion von Fehlingscher Lösung und den dabei auftretenden charakteristischen Geruch nach Benzaldehyd) gespalten.

13. Fluorenon-[benzoyl-hydrazon], $(C_6H_4)_2C:N.NH.CO.C_6H_5$. Molekulare Mengen Fluorenon-anil und Benzoyl-hydrazin wurden 15 Min. auf 120° erhitzt. Verarbeitung wie bei 12. Aus siedendem Alkohol krystallisiert das Benzoyl-hydrazon in Form von seideglänzenden, hellgelben, zu Büscheln verwachsenen Nadeln. Ausbeute quantitativ.

0.1535 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 756.5 mm).

$C_{20}H_{14}ON_2$. Ber. N 9.89. Gef. N 9.87.

Schmp. 171° (aus Alkohol). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefroter Farbe, die beim Eingießen in Wasser verschwindet. Durch Kochen mit verd. Salzsäure wird das Hydrazon nur unvollständig, glatt jedoch durch konz. Salzsäure gespalten. Aus der Lösung krystallisiert Fluorenon (Schmp. 83°). Benzoyl-hydrazin wurde durch Reduktion von Fehlingscher Lösung nachgewiesen.

An den Versuchen haben sich teilweise die HHrn. Richard Elßner (1—4), Georg Matzdorf (12, 13) und Frl. Hildegard Danilof (6—11) beteiligt.

Leipzig, August 1921, Chem. Laborat. d. Universität.