

Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

Von Carl Thomae, Gießen.

4. Mitteilung.

Benzophenonammoniak (Iminobenzophenon).

(Eingegangen den 22. V. 1905.)

Benzophenon wurde in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas gesättigt. Nach mehrwöchigem Stehen im Dunkeln wurde die Mischung auf flachen Tellern verdunstet. Als Rückstand verblieben große Krystalle und ölige, beim Reiben krystallinisch erstarrende Tropfen. Das Rohprodukt wurde zerdrückt, an der Luft getrocknet und dann möglichst fein verrieben. Das hierbei erhaltene Pulver, das seiner Hauptmenge nach aus unverändertem Keton bestand, wurde dünn geschichtet und, bis alles Ammoniak sich verflüchtigt hatte, öfters umgeschaufelt. Nun wurde zunächst das Chlorid des Benzophenonammoniak nach einer der beiden später beschriebenen Methoden gebildet und dann durch Suspension desselben in wenig kaltem Alkohol, Schütteln mit festem Aetzkali, Filtrieren und Verdunsten die freie Base als eine nicht erstarrende, ölige Substanz gewonnen.

Diese war nach der Analyse ihres salzsauren Salzes identisch mit dem von A. Hantzsch und F. Kraft¹⁾ zuerst dargestellten Iminobenzophenon



Genannte Forscher erhielten durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Urethan auf 130° das salzsaure Salz der Base²⁾, aus dem sie letztere nach einem Verfahren darstellten, welches dem vorher mitgeteilten vorzuziehen ist, nämlich durch Lösen des Salzes in Chloroform und Einleiten von trockenem Ammoniak, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Salmiaks und Verdunsten der Lösung.

Nach den Angaben von A. Hantzsch und F. Kraft³⁾ hat Iminobenzophenon große Neigung in Benzophenon und Ammoniak zu zerfallen.

Pikrat des Benzophenonammoniak.

Die durch Verdunsten der Reaktionsflüssigkeit gewonnene ammoniakfreie Mischung aus Benzophenonammoniak und unverändertem Keton wurde mit kaltem Aether aufgenommen und die Lösung von

¹⁾ B. 24, 3516—3517 [1891].

²⁾ B. 24, 3516—3517 [1891].

³⁾ B. 24, 3517 [1891].

dem hierbei zurückgebliebenen Ammoniumkarbonat, das sich durch das Lagern der Substanz gebildet hatte, abfiltriert. Darauf wurde die Flüssigkeit mit ätherischer Pikrinsäurelösung bis zur schwachen Bläuung von Kongopapier versetzt. Sofort fiel das Pikrat des Benzophenonammoniak als hellgelbes, sandiges Pulver nieder, das nach dem Waschen mit Aether den Schmp. 170° zeigte.

Bei dem Versuch, dasselbe umzukristallisieren, trat Spaltung ein in pikrinsaures Ammonium, das sich als große, dicke Krystalle abschied, und Benzophenon, das in Lösung blieb und sich beim Verdunsten der Flüssigkeit durch den Geruch verriet. Auf eine Zersetzung deutete schon der große, beim Krystallisieren eingetretene Substanzverlust hin; aus 9 g Rohpikrat wurden nur 2 g krystallisiertes Produkt erhalten. Das resultierende Salz zeigte nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des pikrinsauren Ammoniaks (gegen 290°).

Diese Spaltung eines Benzophenonammoniaksalzes wird auf die Wirkung der auch im (sogenannten) absoluten Alkohol noch vorhandenen geringen Wassermenge zurückzuführen sein.

Salzsaures Benzophenonammoniak.

Das Chlorid wurde erhalten, indem die ätherische, filtrierte Lösung der ammoniakfreien Mischung von Benzophenonammoniak und unverändertem Keton unter Abkühlen mit eiskaltem salzsäuregesättigtem Aether bis zur sauren Reaktion versetzt wurde. Das Chlorid fiel sofort aus und wurde abfiltriert. Nach sorgfältigem Abspülen mit Aether wurde es der gründlichen Reinigung halber vom Filter losgelöst, verrieben und nochmals mit Aether gewaschen.

Als nadelförmige, kleine Krystalle konnte das Salz auf folgende Weise erhalten werden: Die ammoniakfreie Mischung aus Benzophenon und Benzophenonammoniak wurde mit Chloroform in der Kälte aufgenommen und die filtrierte Flüssigkeit mit einer Lösung von Salzsäuregas in Chloroform bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierbei trat keine Fällung ein, da chlorwasserstoffsäures Benzophenonammoniak in Chloroform löslich war. Vermischte man jedoch diese Lösung mit trockenem Benzol, so erfolgte nach kurzer Zeit eine Krystallisation des Salzes.

Dasselbe war nach den bisherigen Beobachtungen in trockenem Zustand beständig, gegen Feuchtigkeit aber sehr empfindlich, was schon A. Hantzsch und F. Kraft¹⁾ bei ihrem salzsauren Iminobenzophenon beobachtet hatten. In Wasser löste sich das Chlorid spielend leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die jedoch nach wenigen

¹⁾ loc. cit.

Augenblicken Benzophenon als Oel oder Krystalle abschied, da das Salz hierin sofort quantitativ zu Keton und Chlorammonium zerfiel:

0,2078 g Subst.: 0,5443 g CO₂; 0,1073 g H₂O.
 0,1483 " " 9,0 ccm N bei 19° und 748 mm.
 0,3625 " " 0,2331 g Ag Cl.

Berechnet für	C ₇ H ₅ · C(NH)C ₆ H ₅ · HCl:	Gefunden:
C	71,70	71,41
H	5,56	5,67
N	6,45	6,86
Cl	16,29	16,25.

Bromwasserstoffsäures Benzophenonammoniak

wurde als Nebenprodukt erhalten bei Versuchen, Benzophenonammoniak zu bromieren. Dieselben waren folgendermaßen ausgeführt worden: Eine Lösung der freien, aus dem Chlorid dargestellten Base in Aether wurde mit soviel Brom-Schwefelkohlenstoffmischung (etwa 2 Tropfen in 5 ccm) versetzt, daß die Flüssigkeit nach anfänglicher Entfärbung des Broms schließlich schwach gerötet erschien. Hierbei vereinigte sich Brom mit Wasserstoff des Ketonammoniaks zu Bromwasserstoff, und dieser bildete dann mit einem anderen Teil der Base bromwasserstoffsäures Salz.

Dasselbe fiel in den meisten Fällen sofort aus, in einigen entstand jedoch unmittelbar nach der Bromierung nur ein geringer Niederschlag. Wurde davon abfiltriert, so entwickelten sich in der Flüssigkeit über Nacht Strahlenbüschel langer, dünner Nadeln des Bromids. Zweifels-ohne spielte hier ein ganz bestimmtes Mischungsverhältnis der Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle, indem durch dasselbe das Salz einige Zeit in Lösung gehalten wurde.

Die bromierte Base stellte ein sehr zersetzliches Oel dar.

Einschlufserhitzung von Benzophenon mit alkoholischem Ammoniak.

Eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Benzophenon in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol wurde 3 Tage (etwa 30 Stunden) lang auf 150–180° erhitzt, wobei des Nachts der Versuch unterbrochen blieb. Die Bombenröhren öffneten sich ohne Druck und enthielten eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe hinterließ nach dem Verdunsten einen Rückstand, dessen Geruch an käufliches Acetamid erinnerte und dessen Bestandteile unverändertes Keton, Benzophenonammoniak und eine gelbbraune, schmierige Beimengung waren.

Das Ketonammoniak wurde hieraus, sobald kein Ammoniak mehr nachzuweisen war, in abgekühlter ätherischer Lösung mit kaltem Pikrinsäure enthaltendem Aether gefällt. Darauf wurde versucht, das

Pikrat aus Alkohol zu krystallisieren, wobei dicke, jedoch nur aus pikrinsaurem Ammonium bestehende Krystalle sich bildeten. Dieselben zeigten nach nochmaliger Krystallisation einen etwas höher als 290° liegenden Schmelzpunkt und ergaben bei der Stickstoffbestimmung die Daten:

0,1726 g Substanz: 35,3 ccm N bei 17° und 742,5 mm.	
Berechnet für (NH_3) pikr.:	Gefunden:
N 22,81	23,17.

Das Chlorid des Benzophenonammoniaks ließ sich aus dem Verdunstungsrückstand des Einschlusses in derselben Weise mittels ätherischer Salzsäure gewinnen, wie bei dem in der Kälte angesetzten Versuch berichtet ist.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Benzophenon liegen Mitteilungen von M. Pauly¹⁾ vor, der bei den in Frage kommenden Untersuchungen im Gegensatz zu mir ein völlig negatives Resultat erhalten hat.

Wahrscheinlich hat M. Pauly die Bildung von Iminobenzophenon aus Benzophenon und Ammoniak deshalb nicht beobachtet, weil ihm die Empfindlichkeit der Benzophenonammoniaksalze gegen Wasser nicht bekannt war.

Die unter dem Einfluß von Feuchtigkeit erfolgende Zersetzung der Benzophenonammoniaksalze in freies Keton und Ammoniakverbindungen dürfte auch der Grund sein, daß M. Pauly²⁾ aus Benzophenonchlorid und alkoholischem Ammoniak nur Benzophenon und Chlorammonium erhielt statt des von ihm erwarteten Iminobenzophenon, das sich intermediär in Form seines Chlorides wohl gebildet haben wird, aber sofort gespalten worden ist.

Das hierbei zur Hydrolyse nötige Wasser wird der (sogenannte) absolute Alkohol entweder selbst enthalten oder durch eine innere Kondensation geliefert haben. Letzteres scheint das Wahrscheinlichere zu sein, da einerseits die betreffende Reaktion sehr lebhaft verläuft und deshalb eine direkte Beteiligung des Alkohols an ihr zu vermuten ist, andererseits nach M. Pauly³⁾, sowie A. Hantzsch und F. Kraft⁴⁾ Benzophenonchlorid mit trockenem Ammoniakgas (im Gegensatz zu der Behauptung von Arno Behr⁵⁾ nicht reagiert.

1) Annal. 187, 199 und 217 [1877].

2) Annal. 187, 217—218 [1877].

3) Annal. 187, 217—218 [1877].

4) B. 24, 3517 [1891].

5) B. 3, 752 [1870].