

legt und das Filtrat verdampft. Aus der stark eingeeengten Flüssigkeit schied sich das Dipeptid in der Kälte in kleinen farblosen Prismen ab. Sie enthalten in lufttrocknem Zustande 1 Mol. Wasser.

0.3987 g lufttrockner Sbst. verloren unter 14 mm bei 110° 0.0263 g H₂O.

C₁₄H₁₈N₂O₃ + H₂O (280.18). Ber. H₂O 6.43. Gef. H₂O 6.62.

0.1527 g trockne Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0941 g H₂O. — 0.1232 g trockne Sbst.: 11.2 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (20°, 767 mm).

C₁₄H₁₈N₂O₃ (262.16). Ber. C 64.08, H 6.91, N 10.68.

Gef. » 64.11, » 6.91, » 10.54.

Das trockne Dipeptid schmilzt nicht ganz konstant gegen 218° (223° korr.) unter Schäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Es ist zum Unterschied von dem isomeren *l*-Prolyl-*l*-phenylalanin ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, dagegen in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Der Geschmack ist bitter.

Wegen Mangel an Material haben wir nur eine mikropolarimetrische Bestimmung ausführen können.

0.0607 g bei 110° und 14 mm getrockneter Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung (Wasser) 1.5268 g; $d_4^{20} = 1.009$; Drehung im 1-dm-Rohr 2.08° nach links.

Mithin in Wasser $[\alpha]_D^{20} = -52.0^\circ (\pm 0.5^\circ)$

696. G. Reddelien:

Notiz zur Darstellung von Benzophenon-imid-Derivaten.

(Eingegangen am 7. Dezember 1909.)

Zur Darstellung des Diphenylmethylen-anilins existieren bisher drei Vorschriften: Nach Pauly¹⁾ erhält man die Substanz durch Einwirkung von Anilin auf Benzophenonchlorid. Graebe²⁾ stellte den Körper durch Eintropfen von Anilin in geschmolzenes Benzophenon bei 250—260° dar. Nach Nägelis Angaben³⁾ endlich kann man durch 20-stündiges Kochen von Anilin, Benzophenon und geschmolzenem Natriumsulfat zu dem Imid gelangen. Von diesen Methoden ist die zweite die beste, doch ist sie bei Derivaten des Anilins nicht gut anwendbar. Weit schneller und mit fast ebenso guter Ausbeute erhält man die Substanz durch Kondensation von Benzophenon und Anilin mit wasserfreiem Zinkchlorid bei 160—180°. Auf diese Weise lassen sich auch leicht und schnell eine Reihe von Anilinderivaten mit dem Keton verbinden. Bei den so entstehenden Verbindungen

¹⁾ Ann. d. Chem. **187**, 196 [1877]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 1678 [1899].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] **21**, 785 [1899].

wächst die Beständigkeit mit dem Eintritt negativer Radikale in den Anilinrest. Als Nebenprodukte entstehen in einzelnen Fällen schwer lösliche Doppelverbindungen des Zinkchlorids mit den Aminen. Durch Wahl eines passenden Lösungsmittels lassen sich aber diese Verbindungen leicht von den Benzophenonimiden trennen.

1. Diphenylmethylen-anilin. 10 g Benzophenon und 10 g Anilin (2 Mol.) werden im Ölbad bei 160° im Verlauf einer halben Stunde mit 1–2 g frisch zerriebenem wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und nach dem Erkalten die gelbe Schmelze mit wenig Benzol oder Äther einige Minuten ausgekocht. Aus der Lösung resultieren die gelben Krystalle des Benzophenonanilins, meistens gleich rein, nötigenfalls noch einmal aus Alkohol umzukrystallisieren. Schmp. 117°. Ausbeute 12 g = 85%. — Man kann auch, unter Vermeidung des Ölbades, das Benzophenon und Anilin im Erlenmeyer-Kölbchen, das man zweckmäßig mit einem absteigenden Kühler verbindet, über einem Drahnetz in eben beginnendem Sieden erhalten und nun während einer ¼ Stunde das Zinkchlorid zugeben, wobei das Wasser unter Prasseln abdestilliert. Die Ausbeute ist die gleiche.

0.1548 g Sbst.: 0.5044 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 0.5772 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C₁₉H₁₅N. Ber. C 88.67, H 5.88.

Gef. » 88.87, 88.69, » 6.11, 6.11.

Beim Ausziehen der Schmelze mit Benzol oder Äther bleibt ein weißer krystallinischer Rückstand, der, aus Alkohol umkrystallisiert, in feinen Nadeln ausfällt und alle Eigenschaften des von Lachowicz und Bandrowski¹⁾ beschriebenen Anilin-Zinkchlorids, (C₆H₅.NH₂)₂.ZnCl₂ + 2H₂O, zeigt.

0.1706 g Sbst.: 0.1353 g AgCl.

(C₆H₅.NH₂)₂.ZnCl₂ + 2H₂O. Ber. Cl 19.78. Gef. Cl 19.61.

2. Diphenylmethylen-*p*-toluidin. 8 g *p*-Toluidin und 9 g Benzophenon wurden wie bei 1. mit Zinkchlorid kondensiert. Da das Reaktionsprodukt auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde es durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Das Diphenylmethylen-toluidin wurde als gelbes, äußerst zähes Öl erhalten. Ausbeute 8 g = 60%. Das Öl siedet bei ca. 360°, im Vakuum von 30 mm bei 245°, von 15 mm bei 228°. Im Äther-Kohlensäure-Gemisch erstarrt es zu einem mit vielen Sprüngen durchsetzten goldgelben Glas, welches bei ca. –20° allmählich wieder erweicht und auch bei tagelanger Abkühlung nicht die geringste Spur von krystallinischem Gefüge zeigt. Im direkten Lichte wird das Öl allmählich dunkel-farbig. Die Reinheit der Substanz wurde dargetan durch ihren glatten Zerfall in Benzophenon und *p*-Toluidin beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und durch ihre Analyse:

0.1757 g Sbst.: 0.5696 g CO₂, 0.1046 g H₂O. — 0.3182 g Sbst.: 1.0290 g CO₂, 0.1833 g H₂O. — 0.1852 g Sbst.: 0.6046 g CO₂, 0.1046 g H₂O. — 0.4010 g Sbst.: 17.3 ccm N (20°, 742 mm).

C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.52, H 6.32, N 5.16.

Gef. » 88.42, 88.20, 89.03, » 6.66, 6.44, 6.32, » 4.91.

¹⁾ Wiener Monatsh. 9, 510 [1888].

Auch Pauly¹⁾, der die Substanz aus Benzophenonchlorid erhalten hat, beschreibt den Körper als Öl. Dieser Befund, der in auffallendem Gegensatz zu der sonst so großen Krystallisationsfähigkeit dieser Körperreihe steht, veranlaßte mich, die isomeren Toluidine und das 3.4-Xylidin auf ihr Verhalten gegen Benzophenon zu prüfen.

3. Diphenylmethylen-*m*-toluidin. 8 g *m*-Toluidin und 9 g Benzophenon, in gleicher Weise kondensiert, ergaben ein gelbes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Nach 2 Tagen begann die Substanz zu krystallisieren. Sie bildet gelbe, kurze, vierseitige und zugespitzte Säulen und ist mäßig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol. Schmp. 82.5° (aus Alkohol).

0.1580 g Subst.: 0.5131 g CO₂, 0.0927 g H₂O.

C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.52, H 6.32.

Gef. » 88.57, » 6.56.

Die Substanz wird durch Mineralsäuren beim Erwärmen leicht in ihre Komponenten gespalten.

Das *o*-Toluidin reagiert wie andere *o*-substituierte Aniline (*o*-Amidophenol, *o*-Phenylendiamin) anscheinend in anderer Weise auf Benzophenon. Darüber soll später berichtet werden.

4. Diphenylmethylen-3.4-xylidin. 10 g Xylidin und 10 g Benzophenon wurden in gleicher Weise in Reaktion gebracht und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Entstanden war ein gelbes Öl, das nach einer Woche anfang zu erstarren. Einmal fest, krystallisiert die Substanz sehr gut aus Alkohol und Äther und bildet gelbe, rhombische Platten. Schmp. 122°, Sdp. 245° bei 32 mm Druck.

0.1870 g Subst.: 0.6083 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

C₂₁H₁₉N. Ber. C 88.37, H 6.71.

Gef. » 88.72, » 7.05.

Löslichkeiten und Spaltbarkeit der Substanz wie bei 3. — Demnach scheint es sich beim Diphenylmethylen-*p*-toluidin auch nur um eine hartnäckig unterkühlte Flüssigkeit zu handeln.

5. Diphenylmethylen-*m*-nitranilin. 7 g *m*-Nitranilin und 9 g Benzophenon werden im Ölbad bei 180—200° während 1½ Stunden allmählich mit 3 g Zinkchlorid versetzt und die Schmelze aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schiefe, gelbe Würfel oder 6-seitige Tafeln, mitunter durch etwas Nitranilin verunreinigt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem der gesuchte Körper schwerer löslich ist, als das Nitranilin, kann man es leicht reinigen. Eine Zinkchloridamin-Verbindung bildet sich in diesem Falle nicht.

Das Diphenylmethylen-*m*-nitranilin, Schmp. 123.5°, ist von erheblich hellerer Farbe als das Nitranilin selbst und wird durch starke Mineralsäuren zersetzt in Benzophenon und Nitranilin, ist aber viel beständiger als das Benzophenon-anilin.

¹⁾ Pauly, Ann. d. Chem. **187**, 214 [1877].

0.4844 g Sbst.: 38.1 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{19}H_{14}N_2O_2$ Ber. N 9.30. Gef. N 9.02.

Die Substanz ist mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.

6. Diphenylmethylen-*p*-amidophenol. 10 g Benzophenon und 8 g *p*-Amidophenol wurden im Ölbad auf 160° erhitzt. Es entwich Wasser und die Schmelze färbte sich dunkelrot. Während 1/2 Stunde wurden 2 g Zinkchlorid hinzugegeben und die erstarrte schwarze Masse aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es resultierten gelbe Plättchen, die Krystallalkohol enthielten. Schmp. 172°. Die Substanz ist leicht löslich in Äther und Chloroform, mäßig in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

0.3502 g Sbst. verloren 0.0496 g beim 1/2-stündigen Erhitzen auf 110°.

$C_{19}H_{15}NO + 1 C_2H_6O$ Ber. $C_2H_5.OH$ 16.85. Gef. $C_2H_5.OH$ 16.50.

0.1598 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4912 g CO_2 , 0.0333 g H_2O

$C_{19}H_{15}NO$. Ber. C 83.48, H 5.53.

Gef. » 83.83, » 5.83.

Das Diphenylmethylen-*p*-amidophenol, $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.OH$, ist sehr beständig. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen auch beim Kochen nicht, konzentrierte Salzsäure bewirkt in der Siedehitze erst eine langsame Spaltung. Die Substanz hat den Charakter eines Phenols. Sie wird von Kalilauge mit gelbbrauner Farbe gelöst und scheidet sich bei Zusatz von Säuren oder Einleiten von Kohlendioxyd in gelben Flocken unverändert wieder aus.

7. Diphenylmethylen-dimethyl-*p*-phenylendiamin. 9 g Benzophenon und 9 g Dimethyl-*p*-phenylendiamin wurden wie bei 1. mit 2 g Zinkchlorid kondensiert, die Schmelze mit Alkohol oder Äther ausgekocht. (Die zurückbleibende Zinkverbindung konnte nicht isoliert werden, da sie ständig von einem blauen, basischen, festhaftenden Farbstoff verunreinigt war.) Es resultieren orangegelbe, derbe Krystalle.

0.1538 g Sbst.: 0.4723 g CO_2 , 0.0916 g H_2O .

$C_{21}H_{20}N_2$. Ber. C 83.94, H 6.71.

Gef. » 83.75, » 6.66.

Die Substanz gehört anscheinend zu den krystallinisch-flüssigen Verbindungen: Sie schmilzt bei 85° zu einer trüben braunen Flüssigkeit, die sich bei 93° klärt. Löslichkeiten: Leicht in Benzol, Chloroform, Äther, warmem Alkohol und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol. Durch Salzsäure wird die Substanz schon in der Kälte leicht in Benzophenon und Dimethyl-*p*-phenylendiamin gespalten.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Dezember 1909.