

Thomas Kauffmann und Dieter Berger

Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen, IV<sup>1)</sup>

## Dimerisierung von Ketiminogruppen über Ketimino-Übergangsmetallverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 27. März 1968)

Ketimin-magnesiumhalogenide, die bekanntlich bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Nitrile entstehen, wurden durch Umsetzung in THF/Diäthyläther mit CuCl (bei 20–35°) und anschließende Einwirkung von Sauerstoff (bei 20–40°) in die entsprechenden Ketazine übergeführt. Diese Dimerisierung von Ketiminogruppen, die über Ketimino-Kupferverbindungen verlaufen dürfte – und somit der Dimerisierung von Acetylenresten über Kupferacetylide analog ist – scheint in der Regel nahezu quantitativ zu erfolgen. Am Beispiel des Benzophenonimin-magnesiumbromids wurde gezeigt, daß bei Anwendung einer katalytischen Menge (0.05 Moläquiv.) CuCl die Ketazin-Ausbeute besser ist (94%) als bei Anwendung einer äquimolaren Menge (72%). Analoge Dimerisierungen konnten am Beispiel des Benzophenonimin-magnesiumbromids auch mit CuCl<sub>2</sub> (33%), CuCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (71%), FeCl<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (61%) sowie in geringem Maße mit CoCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> und AgNO<sub>3</sub> erzielt werden.

### 1. Einleitung

Dimerisierungen organischer Gruppen durch Zersetzung von Organo-Übergangsmetallverbindungen sind seit langem bekannt<sup>2,3)</sup>. Mit Kupfer als Übergangsmetall haben sich solche Reaktionen bei der Synthese von Di- und Polyacetylenen<sup>4,5)</sup> sowie von Diarylen<sup>6,7)</sup> und cyclischen Polyphenylenen<sup>8)</sup> als sehr wertvoll erwiesen. Wie

1) III. Mittel.: Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott und H. Schrecken, *Angew. Chem.* **80**, 117 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 131 (1968).

2) Diphenyldiacetylen aus Phenylacetylen-kupfer: C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.* **154**, 159 (1870).

3) Dicyan aus Cu(CN)<sub>2</sub>: M. G. Jaquemin, *Bull. Soc. chim. France* [2] **43**, 556 (1885).

4) Vgl. F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, *Fortschr. chem. Forsch.* **4**, 138 (1962), sowie l.c.<sup>5)</sup> und dort angegebene Lit.-Stellen.

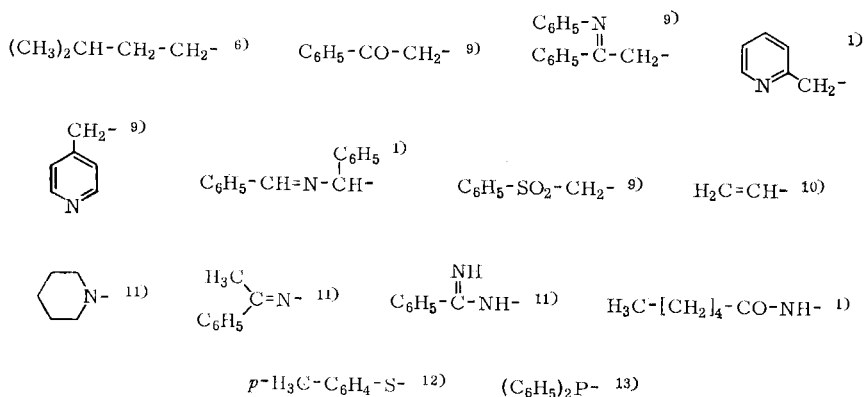
5) F. Bohlmann, H. Schönowsky, E. Inhoffen und G. Grau, *Chem. Ber.* **97**, 794 (1964).

6) E. Sakellarios und Th. Kyrimis, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 322 (1924).

7) Bei der Diaryl-Synthese nach Ullmann [vgl. P. E. Fanta, *Chem. Reviews* **38**, 139 (1946)] dürften Aryl-Kupferverbindungen als Zwischenstufen auftreten.

8) G. Wittig und G. Lehmann, *Chem. Ber.* **90**, 875 (1957); G. Wittig und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 91 (1967); H. A. Staab und F. Binnig, *Chem. Ber.* **100**, 293, 880 (1967).

vereinzelte Literaturangaben und eigene Untersuchungen zeigen, sind über Organo-Kupferverbindungen ablaufende Dimerisierungsreaktionen aber keineswegs auf die Verknüpfung von Acetylen- und Arylresten beschränkt, sondern auf viele andere Reste anwendbar, von denen nachstehend eine Auswahl angegeben ist:



Eine systematische Untersuchung der über Organo-Übergangsmetallverbindungen verlaufenden Dimerisierungen erscheint uns daher lohnend. Außer einer weiteren Klärung der Mechanismen (s.u.) solcher Reaktionen erhoffen wir uns davon die Entdeckung neuer präparativer Methoden sowie die Erschließung neuer Klassen von Organo-Übergangsmetallverbindungen. In der vorliegenden Arbeit wird über die Dimerisierung von Iminogruppen über Imino-Übergangsmetallverbindungen berichtet.

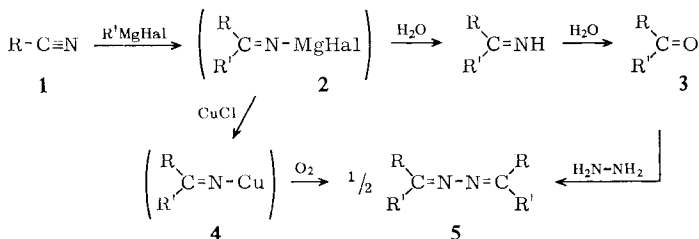
Hinsichtlich des Mechanismus der Dimerisierung organischer Gruppen bei der thermischen Zersetzung der uns besonders interessierenden Organo-Kupferverbindungen und der vergleichbaren Organo-Silberverbindungen herrscht noch keine Klarheit. Verschiedentlich wird angenommen, daß infole homolytischer Spaltung der Kohlenstoff-Metall-Bindung freie organische Radikale auftreten<sup>14-18</sup>). Demgegenüber vertreten andere Autoren die experimen-

- 9) *Th. Kauffmann, G. Beißner, H. Berg, E. Köppelmann und W. Sahn*, unveröffentlichte Versuche 1967/68.
- 10) *Th. Kauffmann und W. Sahn*, *Angew. Chem.* **79**, 101 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 85 (1967); vgl. auch l.c. <sup>21</sup>) und <sup>22</sup>).
- 11) *Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger und J. Legler*, *Angew. Chem.* **79**, 620 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 633 (1967).
- 12) *H. Gilman und H. H. Parker*, *J. Amer. chem. Soc.* **46**, 2823 (1924).
- 13) *K. Issleib und H.-O. Fröhlich*, *Chem. Ber.* **95**, 375 (1962).
- 14) *C. E. H. Bawn und R. Johnson*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 3923.
- 15) *C. E. H. Bawn und F. J. Whitby*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 3926.
- 16) *R. G. R. Bacon und H. A. O. Hill*, *Quart. Rev. [chem. Soc., London]* **19**, 95 (1965).
- 17) *H. Hashimoto und T. Nakano*, *J. org. Chemistry* **31**, 891 (1966), und dort angeführte Lit.-Stellen.
- 18) *F. Glockling und D. Kingston*, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 3001.

tell nicht weniger begründete Ansicht, die Dimerisierung der organischen Reste vollziehe sich innerhalb eines Aggregates der metallorganischen Verbindung in einem Mehrzentrenprozess<sup>5, 19–22</sup>). Möglicherweise spielen beide Mechanismen eine Rolle.

## 2. Dimerisierung von Ketiminogruppen über Ketimino-Kupferverbindungen

Als Ausgangsprodukte für die Dimerisierung von Iminogruppen boten sich Ketimin-magnesiumhalogenide (**2**) an, die bei der Synthese von Ketonen aus Nitrilen und Grignard-Verbindungen als Zwischenstufe auftreten.



Wie aus Tab. 1 hervorgeht, erhält man bei derartigen Synthesen die Ketimine oder Ketone im allgemeinen in 70–80proz. Ausbeute, wenn mindestens einer der beiden Kohlenwasserstoffreste R und R' ein Arylrest ist. Wenigstens in diesen Fällen waren also die Voraussetzungen für eine präparativ brauchbare Ketazin-Synthese auf dem Weg **1** → **2** → **4** → **5** günstig. Eine solche Synthese wäre einfacher und eleganter als die bisher vielbenutzte Ketazin-Synthese **1** → **2** → **3** → **5**, bei der die Stickstoffatome zunächst in Form von Ammoniak eliminiert und dann mit Hydrazin wieder eingeführt werden.

Wir gingen bei den Versuchen, Ketazine gemäß **1** → **2** → **4** → **5** darzustellen, von den in Tab. 1 angegebenen organischen Halogeniden und Nitrilen aus. Die Umsetzungen erfolgten im allgemeinen in einem THF/Diäthyläther-Gemisch. Nach der Zugabe des wasserfreien CuCl zum Ketimin-magnesiumhalogenid wurde in der Regel 2–3 Stdn. bei 20–35° gerührt. Bei den Diarylketimin-magnesiumhalogeniden färbte sich das Reaktionsgemisch dabei gelb oder gelbbraun, bei den Alkylaryl- und den Dialkylketimin-magnesiumhalogeniden dagegen schwarz. Beim Einleiten von Sauerstoff bei 20–40° (vgl. Versuchsteil) erfolgte in allen Fällen eine deutlich exotherme Reaktion, nach deren Abklingen die Reaktionsgemische jeweils schwarz gefärbt waren.

Bei der Aufarbeitung der mit Wasser hydrolysierten Reaktionsgemische wurde in allen Fällen das erwartete Ketazin erhalten. Die Ausbeuten entsprechen, wie Tab. 1 zeigt, etwa den Ausbeuten bei den entsprechenden Ketimin- und Keton-Synthesen.

<sup>19</sup>) E. A. Bickley und J. H. Gardner, *J. org. Chemistry* **5**, 126 (1940).

<sup>20</sup>) A. H. Lewin und T. Cohen, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 4531.

<sup>21</sup>) G. M. Whitesides und Ch. P. Casey, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4541 (1966).

<sup>22</sup>) G. M. Whitesides, J. San Fillippo jr., Ch. P. Casey und E. J. Panek, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5302 (1967).

Die Hydrolyse der Ketimin-magnesiumhalogenide zum jeweiligen Ketimin oder Keton dürfte in der Regel quantitativ verlaufen. Die annähernde Übereinstimmung zwischen Ketimin- oder Keton-Ausbeute einerseits und Ketazin-Ausbeute andererseits macht daher sehr wahrscheinlich, daß bei den Ketazin-Synthesen der letzte Schritt, die Dimerisierung der Ketiminogruppen, ebenfalls nahezu quantitativ abläuft.

Tab. 1. Ausbeute an Ketiminen oder Ketonen (Lit.-Angaben<sup>23)</sup>) sowie Ketazinen bei der Synthese aus Nitrilen über Ketimin-magnesiumhalogenide

Ausgangsverbindungen		Ausbeuten (% d. Th.), bez. auf eingesetztes Nitril	
Nitril	Halogenid	an Ketimin* oder Keton	an Ketazin
Benzonitril	Brombenzol	80*	94
Benzonitril	<i>p</i> -Brom-toluol	—	86
Benzonitril	Bromäthan	78*	75
Benzonitril	1-Brom-propan	61*	78
Benzonitril	1-Brom-n-butan	—	79
<i>p</i> -Tolunitril	<i>p</i> -Brom-toluol	—	85
$\alpha$ -Naphthonitril	Brombenzol	55	70
$\alpha$ -Naphthonitril	$\alpha$ -Brom-naphthalin	75*	64
$\alpha$ -Naphthonitril	Bromäthan	37; 89	64
$\beta$ -Naphthonitril	$\alpha$ -Brom-naphthalin	78*	57
Propionitril	Brombenzol	83	72
Propionitril	<i>p</i> -Brom-toluol	—	76
Propionitril	Bromäthan	23	40
Butyronitril	Bromäthan	40	37
Butyronitril	1-Brom-propan	—	27
Isobutyronitril	Brombenzol	—	69

Am Beispiel der Benzophenonazin-Synthese wurden die Reaktionsbedingungen variiert, und zwar zunächst gemäß Tab. 2, Versuche 1—7. Dabei zeigte sich, daß das Verhältnis Benzophenonimin-magnesiumbromid/CuCl von geringem Einfluß auf die Ketazin-Ausbeute ist, wenn nur überhaupt CuCl im Reaktionsgemisch vorliegt. Die Anwendung von CuCl im Unterschuß bringt aber bessere Ausbeute als die Anwendung einer äquimolaren Menge. Sauerstoff ist bei Anwendung von CuCl für die Ketazin-Bildung unerläßlich; bei Anwendung von CuCl<sub>2</sub> bildet sich das Ketazin auch ohne Sauerstoffzugabe, die Sauerstoffeinwirkung führt jedoch zu einer wesentlichen Ausbeutesteigerung.

<sup>23)</sup> M. S. Kharasch und O. Reinmuth in „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances“, S. 789—839, New York, Prentice-Hall, Inc., 1954.

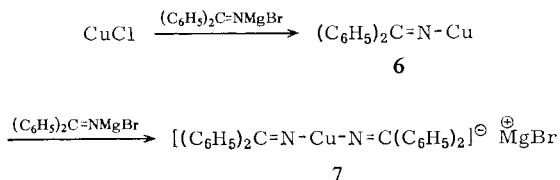
Tab. 2. Variation der Versuchsbedingungen bei der Synthese von Benzophenonazin

Versuch Nr.	Molverhältnis der Ausgangsverbindungen *)		O <sub>2</sub> - Zufuhr	% Ausb. an Benzophenon- azin
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{NMgBr}$	Übergangs- metallhalogenid		
1	1	0	ja	0
2	1	1	nein	0
3	1	1	ja	72
4	1	0.3	ja	86
5	1	0.05	ja	94
6 **)	1	1	nein	33
7	1	1	ja	71
8	1	0.3 FeCl <sub>3</sub>	ja	61
9	1	1	ja	20
10	1	0.3 CoCl <sub>2</sub>	ja	10
11	1	0.3 NiCl <sub>2</sub>	ja	10
12 **)	1	1 AgNO <sub>3</sub>	nein	2

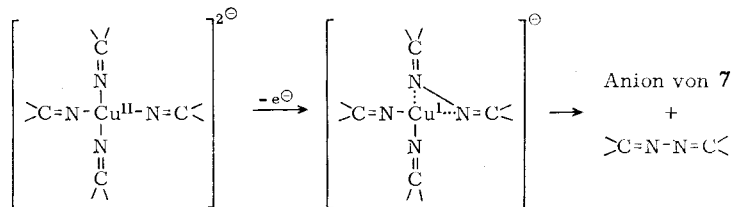
\*) Dabei ist angenommen, daß das eingesetzte Benzonitril bei der Umsetzung mit 1.1 bis 1.3 Moläquivalenten Phenylmagnesiumbromid quantitativ zum Benzophenonimin-magnesiumbromid geführt hat. Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich aus der praktisch quantitativen Benzophenonazin-Ausbeute bei Versuch 5.

\*\*\*) Diese Versuche wurden in THF durchgeführt; in den übrigen Fällen diente ein THF/Diäthyläther-Gemisch als Lösungsmittel.

Diese Untersuchungsergebnisse vermögen über den Mechanismus der neuen Benzophenonazin-Synthese wenig auszusagen. Man wird aber annehmen dürfen, daß zunächst die Iminokupfer(I)-Verbindung **6** entsteht.



Bei der Anwendung von CuCl im Unterschub könnte sich daraus der  $\pi$ -Komplex **7** oder analoge  $\pi$ -Komplexe mit höherer Koordinationszahl bilden. Diese Iminokupfer(I)-Verbindungen sind wie Kupfer(I)-acetylide thermisch offenbar verhältnismäßig stabil (vgl. II. a) im Versuchsteil), aber sehr sauerstoffempfindlich. Durch Sauerstoffzufuhr dürften sich daraus analog den Verhältnissen bei der oxydativen Dimerisierung von Acetylenverbindungen<sup>5)</sup> thermisch labile Iminokupfer(II)-Verbindungen bilden, deren Zersetzung das Benzophenonazin liefert, wobei Cu<sup>II</sup> zu Cu<sup>I</sup> reduziert wird. Für diesen noch ganz im Dunkeln liegenden letzten und interessantesten Schritt ist die nachstehend formulierte Knüpfung der N—N-Bindung in einem  $\pi$ -Komplex eine attraktiv erscheinende Möglichkeit.



### 3. Dimerisierung von Benzophenoniminogruppen mit Hilfe anderer Übergangsmetallsalze

Am Beispiel der Benzophenonazin-Synthese wurde auch untersucht (Tab. 2, Versuche 8–12), inwieweit die Kupferhalogenide durch andere Übergangsmetallsalze ersetzt werden können. Das Benzophenonimin-magnesiumbromid wurde dazu in THF bei 20–30° unter Stickstoff mit der angegebenen Menge des betreffenden Übergangsmetallsalzes umgesetzt. Abgesehen vom Versuch mit  $\text{AgNO}_3$  wurde anschließend in die Reaktionsgemische bei ca. 20° trockener Sauerstoff eingeleitet; im Gegensatz zu entsprechenden Versuchen mit  $\text{CuCl}$  war dabei weder Temperatur- noch Farbänderung zu beobachten. Aus den mit Wasser hydrolysierten Reaktionsansätzen konnte in allen Fällen Benzophenonazin isoliert werden, allerdings nur beim Versuch mit  $\text{FeCl}_3$  in annähernd so guter Ausbeute (vgl. Tab. 2), wie beim entsprechenden Versuch mit  $\text{CuCl}$  (86%). Bei der Umsetzung mit  $\text{AgNO}_3$  ging das Silber größtenteils in  $\text{AgBr}$  über.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie*.

## Beschreibung der Versuche

### I. Allgemeines

Die Darstellung der Grignard-Verbindungen, deren Addition an die Nitrile sowie die Umsetzung der erhaltenen Ketimin-magnesiumhalogenide mit Übergangsmetallsalzen wurden unter Reinstickstoff (0.02% Sauerstoff) in der früher beschriebenen<sup>24)</sup> Apparatur vorgenommen. Die Lösungsmittel (THF, Äther) wurden über Natrium, die flüssigen Nitrile und die zur Darstellung der Grignard-Verbindungen benötigten Alkyl- bzw. Arylhalogenide über Bariumoxid getrocknet.

### II. Dimerisierung von Ketiminogruppen über Ketimino-Kupferverbindungen

#### a) Benzophenonazin aus Benzonitril

*Versuch 5 der Tab. 2 (optimale Ausbeute):* Zu einer Lösung von *Phenylmagnesiumbromid*<sup>25)</sup> in 50 ccm Äther, die aus 3.6 g (0.15 g-Atom) mit einem Körnchen Jod aktivierten *Magnesiumspänen* und 20.4 g (0.13 Mol) *Brombenzol* bereitet worden war, ließ man bei 20° unter Rühren 10.3 g (0.10 Mol) *Benzonitril* in 50 ccm Äther im Laufe von 30 Min. zutropfen, wobei *Benzophenonimin-magnesiumbromid* als farbloser kristalliner Niederschlag ausfiel. Nach 12 Std. wurden dem Gemisch 0.5 g (5 mMol) getrocknetes *CuCl* und 50 ccm THF zugefügt, wobei Erwärmung auf 35° eintrat. Dann wurde 3 Std. bei 20° gerührt; das Reaktionsgemisch färbte sich dabei langsam intensiv gelb.

Während bis hierher unter  $\text{N}_2$  gearbeitet wurde, leitete man nun einen kräftigen  $\text{O}_2$ -Strom 1–2 Std. lang über das heftig gerührte Reaktionsgemisch, das sich dabei unter Erwärmung von 20 auf 40° dunkelbraun und schließlich schwarz färbte. Zur Aufarbeitung wurde das

<sup>24)</sup> Th. Kauffmann, Ch. Kosel und D. Wolf, Chem. Ber. 95, 1546 (1962).

<sup>25)</sup> Ausb. ca. 90% [Bestimmung nach H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel und C. H. Meyers, J. Amer. chem. Soc. 45, 156 (1923)].

Gemisch mit ca. 100 ccm Benzol versetzt und dann mit 10–20 ccm Wasser hydrolysiert. Das ausgefallene Magnesiumhydroxid wurde abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Die vereinigten gelben organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und nach Trocknen über Natriumsulfat zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren des kristallinen Rückstandes aus viel Äthanol lieferte 17.0 g (94%) reines *Benzophenonazin*<sup>26)</sup>.

*Versuche 1–4, 6 und 7 der Tab. 2:* Abgesehen von den in Tab. 2 angegebenen Änderungen wurde wie bei Versuch 5 gearbeitet. Bei Versuch 7 trat im Gegensatz zu den Versuchen 3–5 beim Einleiten von O<sub>2</sub> keine Farb- oder Temperaturveränderung ein. Bei Versuch 6 wurde das CuCl<sub>2</sub> größtenteils zu CuCl reduziert; vor der Hydrolyse war in diesem Fall das Reaktionsgemisch intensiv gelb.

Tab. 3. Synthese weiterer Ketazine über Ketimin-magnesiumhalogenide

Ausgangsverbindungen und deren Molverhältnis			erhaltenes Ketazin *)	% Ausb. **)	Lit.-Angaben über beschriebene Ketazine
Nitril	Halogenid	CuCl			
Benzonitril 1	<i>p</i> -Brom-toluol 1.2	0.1	<i>p</i> -Methyl-benzophenonazin	86	27)
Benzonitril 1	Bromäthan 1.5	0.2	Propiophenonazin	75	28)
Benzonitril 1	1-Brom-propan 1.5	0.2	Butyrophenonazin	78	
Benzonitril 1	1-Brom- <i>n</i> -butan 1.5	0.2	Valerophenonazin	79	
<i>p</i> -Tolunitril 1	<i>p</i> -Brom-toluol 1.2	0.1	<i>p, p'</i> -Dimethyl-benzophenonazin	85	27)
$\alpha$ -Naphthonitril 1	Brombenzol 1.2	0.1	Phenyl- $\alpha$ -naphthylketazin	70	29)
$\alpha$ -Naphthonitril 1	1-Brom-naphthalin 1.5	0.1	Di- $\alpha$ -naphthylketazin	64	30)
$\alpha$ -Naphthonitril 1	Bromäthan 1.5	0.1	Äthyl- $\alpha$ -naphthylketazin	64	
$\beta$ -Naphthonitril 1	1-Brom-naphthalin 1.5	0.1	$\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -naphthylketazin	57	
Propionitril 1	Brombenzol 1.5	0.2	Propiophenonazin	72	28)
Propionitril 1	<i>p</i> -Brom-toluol 1.5	0.2	Äthyl- <i>p</i> -tolylketazin	76	
Propionitril 1	Bromäthan 1.5	0.2	Diäthylketazin	40	31)
Butyronitril 1	Bromäthan 1.5	0.2	Äthyl- <i>n</i> -propylketazin	37	32)
Butyronitril 1	1-Brom-propan 1.5	0.2	Di- <i>n</i> -propylketazin	27	32)
Isobutyronitril 1	Brombenzol 1.5	0.2	Isobutyrophenonazin	69	

\*) Weitere Angaben über die in der Literatur noch nicht beschriebenen Ketazine finden sich in Tab. 4.

\*\*) Ausb. an reinem oder praktisch reinem Ketazin, bezogen auf Nitril.

- 26) R. Stollé, J. prakt. Chem. [2] **75**, 430 (1907).  
 27) H. Staudinger und J. Goldstein, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1925 (1916).  
 28) M. H. Mazurewitsch, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1165 (1925).  
 29) H. L. Reimlinger, F. Billiau und M. Peiren, Chem. Ber. **97**, 3509 (1964).  
 30) V. Franzen und H.-I. Joschek, Liebigs Ann. Chem. **633**, 13 (1960).  
 31) K. A. Taipalé und P. W. Ussatschew, Shurnal Russkogo Fisiko-Chimitschesskogo Ob-schtschestswa **62**, 1246 (1930), C. **1931** I, 923.  
 32) A. J. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery und J. Leicester, J. chem. Soc. [London] **1952**, 545.

## b) Darstellung weiterer Ketazine

Die Daten dieser Synthesen, die analog II. a) ausgeführt wurden, sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Bei der Darstellung der Diarylketazine wurden bei der Zugabe von CuCl und THF zum jeweiligen Ketimin-magnesiumhalogenid gelbe oder gelbbraune Färbungen beobachtet, bei der Darstellung der Alkylarylketazine und Dialkylketazine trat dagegen Schwarzfärbung ein. Beim Einleiten von O<sub>2</sub> färbten sich die Reaktionsgemische entweder sofort schwarz (Diarylketazin-Synthesen) oder dunkelrot bis violett. In den letzteren Fällen erfolgte schließlich ebenfalls Schwarzfärbung. Die Reaktionen mit CuCl sowie die mit O<sub>2</sub> waren in allen Fällen exotherm. Abweichend von den Verhältnissen bei der Benzophenonazin-Synthese (vgl. II. a)) kristallisierten die niedriger schmelzenden Ketazine beim Abdampfen des Benzols in einigen Fällen nicht sofort, sondern fielen ölig an; die Kristallisation trat nach Zusatz von wenig Äthanol im Kühlschrank ein. Die bei Raumtemperatur flüssigen Ketazine wurden durch Vak.-Destillation aus den beim Abdampfen des Benzols erhaltenen öligen Rückständen isoliert.

Noch nicht beschriebene Ketazine wurden durch C,H,N-Bestimmungen (Tab. 4) identifiziert, beschriebene Ketazine durch Vergleich von Schmp. bzw. Sdp. und Brechungsindex mit entsprechenden Lit.-Angaben<sup>27-32)</sup>.

Tab. 4. Charakterisierung der noch nicht beschriebenen Ketazine

Ketazin	umkristallisiert aus	Schmp.	Summenformel Mol.-Gew.	Analysenwerte C H N
<i>p</i> -Methylbenzophenonazin *)	Eisessig	134°	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (388.5)	Ber. 86.56 6.23 7.21 Gef. 86.50 6.37 7.33
$\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -naphthyl-ketazin **)	Äthanol	116° (Sint. 110°)	C <sub>42</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (560.7)	Ber. 89.94 5.03 5.00 Gef. 90.20 5.56 4.42
Butyrophenonazin	Äthanol	41–42°	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (292.4)	Ber. 82.21 8.27 9.58 Gef. 81.97 8.04 9.82
Isobutyrophenonazin ***)	Methanol	74°	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (292.4)	Ber. 82.21 8.27 9.58 Gef. 81.94 8.21 9.93
Valerophenonazin	Methanol	35°	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (320.4)	Ber. 82.39 8.80 8.74 Gef. 82.58 8.82 8.87
Äthyl- <i>p</i> -tolyl-ketazin	Äthanol	108–109°	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (292.4)	Ber. 82.21 8.27 9.58 Gef. 82.23 7.98 10.00
Äthyl- $\alpha$ -naphthyl-ketazin	Benzol oder Äthanol	114–118°	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (364.4)	Ber. 85.68 6.64 7.63 Gef. 85.64 6.80 7.84

\*) Diese Verbindung ist literaturbekannt<sup>27)</sup>, aber weder durch Analyse noch durch Schmp. charakterisiert.

\*\*) Das Umkristallisieren dieser Verbindung ist schwierig und mit großen Verlusten verbunden. Weit bequemer kommt man zu einem Produkt praktisch gleichen Schmelzpunktes durch mehrmaliges Auswaschen des Rohproduktes mit Äther.

\*\*\*) Abgesehen vom Isobutyrophenonazin, das farblos ist, sind die hier aufgeführten Ketazine gelb.

## III. Andere Übergangsmetallsalze statt Kupferhalogeniden zur Benzophenonazin-Synthese

Aus Benzonitril und Phenylmagnesiumbromid nach II. a) dargestelltes *Benzophenonimin-magnesiumbromid* wurde analog II. a) mit wasserfreiem FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> bzw. AgNO<sub>3</sub> umgesetzt; mit Ausnahme der letzteren Umsetzung ließ man auf die Reaktionsgemische analog II. a) anschließend O<sub>2</sub> einwirken. Über Molverhältnisse der Ausgangsprodukte und die Ausbeute an *Benzophenonazin* orientiert Tab. 2.

Versuche 8–11 der Tab. 2: Bei der Zugabe der in THF gelösten *Metallsalze* zur äther. Lösung des *Benzophenonimin-magnesiumbromids* trat in allen Fällen unter geringer Erwärmung Dunkelfärbung der Reaktionsgemische ein. Im Gegensatz zu den Versuchen mit CuCl rief das Einleiten von Sauerstoff weder Temperatur- noch Farbänderungen hervor. Nach der



Hydrolyse mit Wasser wurden die schwerlöslichen Metallhydroxyde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde, wie unter II. a) beschrieben, das *Benzophenonazin* isoliert.

*Versuch 12 der Tab. 2:* Bei der Zugabe der Suspension von  $AgNO_3$  in THF zur Lösung des *Benzophenonimin-magnesiumbromids* in THF bei  $20^\circ$  erfolgte nur ganz schwach Erwärmung. Beim anschließenden 6stdg. Rühren bei  $20^\circ$  schieden sich 95% *AgBr* ab. Aus dem hydrolysierten Reaktionsgemisch wurde neben 2% *Benzophenonazin* 78% *Benzophenon* isoliert.

[132/68]

---