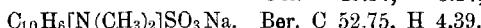


Dimethyl-1,8-naphthylaminsulfosäure ist auch in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien leicht löslich; ihr Natriumsalz krystallisiert aus Alkohol ebenfalls mit einem Mol. Krystallwasser.

0.1640 g Sbst.: 0.2981 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.2650 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 732 mm). — Bei 130° getrocknete Sbstanz: 0.1432 g Sbst.: 0.2764 g CO₂. 0.0580 g H₂O.



Gef. » 49.57, » 5.27, » 5.05.



Gef. » 52.64, » 4.51.

Die Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Nietzki in Basel ausgeführt.

151. Otto Dimroth und Rudolf Zoepritz: Zur Kenntniss der Condensationsreaction zwischen aromatischen Aldehyden und Aminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. Februar 1902.)

Es gilt als allgemein feststehend, dass bei den Condensations-reactionen der Aldehyde und Ketone die erste Phase in einer Addition an die C:O-Gruppe besteht, der in zweiter Linie Abspaltung von Wasser folgt.

Während in vielen Fällen es gelungen ist, die erste Stufe festzuhalten¹⁾, fehlen die intermediären Hydrate nahezu ganz bei dem Condensationsprocess zwischen Aldehyden und Ketonen mit aromatischen Aminen.

Durch Vereinigung eines Aldehyds mit einem aromatischen Amin wurden fast stets sofort die Wasserabspaltungsproducte, die Schiff-schen Basen, erhalten. Von den als Zwischenproducte anzunehmenden Hydraten, sind, soweit wir ersehen können, nur ganz wenige bekannt, nämlich die Verbindungen von Chloral²⁾ mit Anilin, *p*-Toluidin und *p*-Nitranilin von der allgemeinen Formel CCl₃. CH(OH).NH.Ar, ferner die von Hantzsch und Kraft³⁾ aus *m*-Amino-benzoësäure und Benzaldehyd erhaltene Verbindung C₆H₅. CH(OH).NH.C₆H₄.CO₂H; das Benzaldehyd-*p*-Nitranilin C₆H₅. CH(OH).NH.C₆H₄.NO₂ (1.4) von v. Miller und Rohde⁴⁾ und das

¹⁾ Beispielsweise: Acetaldehyd → Aldol → Crotonaldehyd.

²⁾ Eibner, Ann. d. Chem. 302, 361 [1898].

³⁾ Diese Berichte 24, 3521 [1891]. ⁴⁾ Diese Berichte 25, 2053 [1892].

vor einem Jahre von Hantzsch und Schwab¹⁾ isolirte Benzaldehyd-*p*-Chloranilin und -*p*-Bromanilin.

Alle diese Verbindungen sind äusserst zersetzblich; einerseits verlieren sie leicht Wasser und gehen in die Benzylidenverbindungen über²⁾), andererseits werden sie leicht in Aldehyd und Base gespalten. Dies ist auch der Grund, warum sie nur in seltenen Fällen isolirt werden konnten.

Bei Gelegenheit einer zu anderen Zwecken angestellten Untersuchung³⁾ erhielten wir analoge Additionsprodukte aus Resorcykaldehyd und Pyrogallolaldehyd mit Anilin und fanden, dass diese Aldehyd-Aniline basische Eigenschaften besitzen und — das ist das Wesentliche —, dass sie als Salze bei Weitem beständiger sind als in Form der freien Basen.

Das gab uns Veranlassung, zu untersuchen, ob nicht allgemein die Aldehyd-Aniline als Salze zu isoliren sind. Es ergab sich, dass tatsächlich bei Gegenwart von wässriger Salzsäure diese additionellen Verbindungen als erste Phase der Condensation zwischen aromatischen Aldehyden⁴⁾ und Aminen leicht zu fassen sind. Diese Beobachtung ist insofern auffällig, als bekannt ist, dass Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins durch wässrige Säuren äusserst leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten werden und daher zu erwarten stand, dass unter diesen Bedingungen eine Condensation zwischen Aldehyden und Aminen überhaupt nicht eintreten werde.

Thatsächlich findet aber diese Condensation bei Gegenwart von Säure sehr viel leichter statt als durch Zusammenbringen des Aldehyds mit den freien Basen. So reagiren beispielsweise Benzaldehyd und freies *p*-Nitranilin erst bei längerem Erwärmen auf 120° unter Bildung von Benzyliden-nitranilin⁵⁾; bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure dagegen bildet sich momentan schon bei gewöhnlicher Temperatur des Benzaldehyd-*p*-Nitranilin-Chlorhydrat, C₆H₅.CH(OH).NH.C₆H₄.NO₂, HCl.

Eben aus dieser leichten Bildung der additionellen Verbindungen ist zu schliessen, dass sie Zwischenprodukte sein werden bei der Bildung der Benzylidenverbindungen. Umgekehrt bilden sie auch die intermediaire Stufe bei der Zersetzung der

¹⁾ Diese Berichte **34**, 830 [1901].

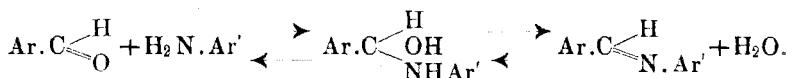
²⁾ Die Verbindungen des Chlorals in Diphenaminverbindungen CCl₃.CH(NH.Ar)₂.

³⁾ Siehe folgende Mittheilung.

⁴⁾ Die aliphatischen Aldehyde sind einstweilen noch nicht nach dieser Richtung untersucht worden.

⁵⁾ Hantzsch und Schwab, am angegebenen Orte, S. 833.

Benzylidenanile durch Säuren und können aus denselben durch vorsichtige Behandlung mit Salzsäure gewonnen werden. Es besteht also die Gleichung:



Die Möglichkeit der Isolirung der theilweise immerhin recht labilen Aldehyd-Anilinsalze hängt von der Einhaltung bestimmter Concentrationsbedingungen ab; sie wird durch den Umstand erleichtert, dass die Chlorhydrate in Salzsäure meist sehr schwer löslich sind.

Die Beständigkeit ist in hohem Grade abhängig von der Natur des Aldehyds und der Base. Während die einfachste Verbindung dieser Art, das Benzaldehydanilinchlorhydrat, so sehr zum Zerfall geneigt ist, dass es nicht in ganz reiner Form erhalten werden konnte, sind die Verbindungen desselben Aldehyds mit *p*-Nitranilin und β -Naphtylamin ohne Schwierigkeiten zu gewinnen.

Weit beständiger werden die Aldehyd-Anilinsalze durch Eintritt von Hydroxylgruppen in das Molekül des Aldehyds: *o*- und *p*-Oxybenzaldehydanilin lassen sich aus salzsaurer Lösung unter bestimmten Bedingungen umkrystalliren, und die entsprechenden Derivate des Resorcytaldehyds und Pyrogallolaldehyds¹⁾ sind durch Säuren selbst bei längerem Kochen kaum noch zu spalten.

Die Versuche sind noch nicht so weit ausgedehnt worden, dass eine gesetzmässige Beziehung hätte erkannt werden können zwischen der Spaltbarkeit der Aldehydaniline und der Constitution des Aldehyds und Amins, aus dem sie sich zusammensetzen.

Aus den Salzen lassen sich in mehreren Fällen die freien Hydratbasen gewinnen. Im Gegensatze zu den Salzen, welche das Wassermolekül festgebunden enthalten, gehen die Basen mit grosser Leichtigkeit in die Anhydroverbindungen über; manche, wie das Benzaldehyd- β -Naphtylamin bilden, aus den Salzen in Freiheit gesetzt, diese sofort.

Diejenigen Hydrate, welche zu isoliren sind, wie das Benzaldehyd-*p*-Nitranilin, das Resorcytaldehyd- und Pyrogallolaldehyd-Anilin verlieren das Hydratwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen über Schwefelsäure, und wandeln sich in Schiff'sche Basen um^{2).}

Von den erwähnten Hydraten ist das Benzaldehyd-*p*-Nitranilin $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ schon von v. Miller und Rohde³⁾ erhalten worden, (wenn auch nicht in ganz reinem Zustande)

¹⁾ Ihre Beschreibung wird in der folgenden Mittheilung gegeben.

²⁾ Vergl. auch Hantzsch und Schwab, diese Berichte 34, 830 [1901].

³⁾ Diese Berichte 25, 2054 [1892].

und zwar durch Stehenlassen von *p*-Nitranilin mit überschüssigem Benzaldehyd. Da es denselben Schmelzpunkt besitzt [85—86°], wie das von Hantzsch und Schwab isolirte Benzyliden-*bis-p*-Nitranilin¹⁾, $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$, so gelangten diese Forscher zu der Annahme, dass die v. Miller-Rohde'sche Verbindung nichts anderes gewesen sei, als Benzyliden-*bis-p*-Nitranilin in unreinem Zustand. Da unsere, aus dem Benzaldehyd-*p*-Nitranilinchlorhydrat erhaltenen Base mit den Eigenschaften des v. Miller-Rohde'schen Körpers übereinstimmt, so ist kein Anlass vorhanden, deren Angabe in Zweifel zu ziehen.

Auf der Suche nach stereoisomeren Anilen haben Hantzsch und Schwab²⁾ aus verschiedenen wasserfreien Chlorhydraten von Schiff'schen Basen (erhalten aus diesen durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die trockne, ätherische oder benzolische Lösung) mit Sodalösung die Basen regenerirt und dabei in den meisten Fällen die ursprüngliche Schiff'sche Base wieder erhalten; beim Benzyliden-*p*-Chloranilin aber aus dessen Chlorhydrat, $C_6H_5\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot Cl$, HCl , nicht die Anhydroverbindung, sondern das Hydrat $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Cl$ und in analoger Weise das Benzaldehyd-*p*-Bromanilin, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Br$. Es ist dies so zu erklären, dass das wasserfreie Chlorhydrat, welches grosse Neigung besitzt, Wasser zu addiren, sich zunächst in das salzaure Salz des Hydrates verwandelt. Die einmal fertig gebildeten Anhydrobasen nämlich zeigen in Abwesenheit von Säuren keine Neigung, Wasser anzulagern.

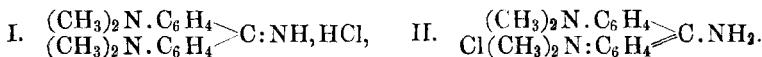
Schliesslich haben wir das Phenylimin des Benzophenons ($C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_5$ und Derivate desselben daraufhin untersucht, ob sie die Fähigkeit besitzen, bei Gegenwart von Salzsäure in Salze der Hydratverbindungen überzugehen. Es war dies von Interesse im Hinblick auf eine Untersuchung Graebe's³⁾, welche die Aufklärung der Constitution des Auramins zum Gegenstand hatte.

Da Graebe aus verschiedenen Derivaten des Phenylimobenzophenons mit wässriger Salzsäure Chlorhydrate erhielt, denen er die Formel $(Ar)(Ar')C:N\cdot C_6H_5\cdot HCl$ zuertheilte, so zog er daraus den Schluss, dass auch das Auramin in der Iminform Salze zu bilden vermag, dass also das Auraminchlorhydrat die Formel I besitze, während

¹⁾ Diese Berichte 34, 823 [1901]. Es entsteht durch Stehenlassen von einem Mol.-Gew. Benzaldehyd mit zwei Mol.-Gew. *p*-Nitranilin in Alkohol und Aether, also unter ganz anderen Bedingungen als das Benzaldehyd-*p*-Nitranilin von v. Miller und Rohde.

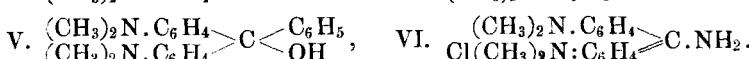
²⁾ Diese Berichte 34, 823 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 32, 1678 [1899].

von der Mehrzahl der Chemiker wohl der chinoïden Formel II der Vorzug gegeben wird¹⁾.



Es hat sich nun ergeben, dass die von Graebe dargestellten Salze nicht den Anhydroverbindungen zukommen, sondern sich von den Hydraten ableiten, und dass auch das Phenylimin des Benzophenons selbst beim Behandeln mit wässriger Salzsäure in das Chlorhydrat des Benzophenon-Anilins, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C(OH).NH.C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$, übergeht. Dadurch wird nicht nur die Schlussfolgerung Graebe's, die Constitution des Auraminchlorhydrates betreffend, hinfällig, sondern es ergeben sich im Gegentheil neue Anhaltspunkte für die Richtigkeit der chinoïden Formel.

Es wird nämlich die Auraminbase (III), wenn sie mit Säuren in Berührung kommt, ebenso wie die anderen Ketonimine, sich zunächst in das Hydrat (IV) verwandeln und als solches Salze bilden. In dieser Hydratform entspricht es aber durchaus den Carbinolen der übrigen Diphenyl- und Triphenyl-Methansfarbstoffe, z. B. dem Carbinol des Bittermandelölgrüns (V), und wird also wie dieses bei der Salzbildung in die chinoïde Form (VI) übergehen.



Wir sind der Ansicht, dass hiermit die Frage nach der Constitution der Auraminsalze als abgeschlossen gelten kann.

Experimentelles.

Benzaldehyd-Anilin-Chlorhydrat.

5 g Benzaldehyd (etwas mehr als 1 Mol.) und 6 g salzaures Anilin sind in concentrirter, wässriger Lösung auch beim Erwärmen ohne Einwirkung aufeinander. Fügt man jedoch in der Kälte einige Tropfen concentrirter Salzsäure zu, so scheiden sich beim Reiben mit dem Glasstäbe bald weisse Nadelchen ab, die jedenfalls das Benzaldehyd-Anilin-Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH(OH).NH.C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$, vorstellen. In analysenreinem Zustande konnte die Verbindung jedoch nicht dargestellt werden. Abgesaugt und auf dem Thonteller verrieben beginnt sie, noch bevor völlige Trockenheit erreicht ist, nach Benzaldehyd zu riechen. Mit reinem Wasser zusammengebracht, zer-

¹⁾ Stock, Journ. f. prakt. Chem. 47, 401 [1893]; diese Berichte 33, 313 [1900]; Hantzsch, diese Berichte 33, 278 [1900].

setzt sie sich sofort vollständig in Benzaldehyd und salzaures Anilin. Sie ist nur so lange beständig, als überschüssige Salzsäure anwesend ist.

Auch das Benzaldehyd-*p*-Toluidin-Chlorhydrat, das in analoger Weise erhalten wird, zeigte keine grössere Festigkeit und konnte nicht in reinem Zustande zur Analyse gebracht werden.

Benzaldehyd- β -Naphthylamin-Chlorhydrat,
 $C_6H_5.CH(OH).NH.C_10H_7.HCl$.

1 g salzaures β -Naphthylamin wird in wenig heissem Wasser gelöst, 1 g Benzaldehyd und nach dem Erkalten ein Drittel Volumen concentrirter Salzsäure zugegeben. Bei heftigem Reiben scheiden sich tief gelb gefärbte Krystallchen des Additionsproduktes ab, die abgesaugt, auf Thonteller gebracht und im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet werden.

0.1584 g Sbst.: 0.4160 g CO_2 , 0.0762 g H_2O .
 $C_{17}H_{16}ONCl$. Ber. C 71.4, H 5.6.
 Gef. » 71.6, » 5.4.

Das Salz ist beständiger als die Verbindungen des Anilins und *p*-Toluidins, es lässt sich im Exsiccator mehrere Tage aufbewahren. An der Luft zerstetzt es sich nach einiger Zeit, beim Zusammenbringen mit Wasser schon in einigen Augenblicken. Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163°.

Beim Eintragen in auf 0° abgekühlte, verdünnte Sodalösung erhält man nicht das zu erwartende Hydrat, sondern dieses verliert sogleich Wasser und geht über in das schon bekannte Benzyliden- β -Naphthylamin¹⁾ vom Schmp. 102—103°.

Benzaldehyd-*p*-Nitranilin-Chlorhydrat,
 $C_6H_5.CH(OH).NH.C_6H_4.NO_2(1.4).HCl$.

Lässt sich in derselben Weise darstellen, wie die eben beschriebene Verbindung; es bildet ein hellgelbes Krystallpulver, das unscharf bei 188° schmilzt. Unlöslich in Aether, wie all diese Salze, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasser zerstetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0.2320 g Sbst.: 0.4698 g CO_2 , 0.0919 g H_2O .
 $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. C 55.6, H 4.6.
 Gef. » 55.3, » 4.4.

Benzaldehyd-*p*-Nitranilin,
 $C_6H_5.CH(OH).NH.C_6H_4.NO_2(1.4)$.

Das Chlorhydrat wird in Quantitäten von nicht über $1/2$ g in verdünnte Sodalösung bei 0° eingetragen. Die Farbe schlägt sofort nach

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 237, 273 [1887].

Dunkelgelb um und es scheidet sich das Hydrat aus, das zur Analyse bis zur Gewichtsconstanz an der Luft getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei $85 - 86^{\circ}$.

Im Vacuum über Schwefelsäure verliert es allmählich ein Molekül Wasser und wandelt sich in Benzyliden-*p*-Nitranilin¹⁾ vom Schmp. $117 - 118^{\circ}$ um.

0.3640 g Sbst. verlieren 0.0278 g H₂O

Ber. H₂O 7.4. Gef. H₂O 7.6.

Das so erhaltene Benzyliden-*p*-Nitranilin wurde verbrannt.

0.1350 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 740 mm).

C₁₃H₁₂O₃N₂. Ber. C 69.0, H 4.4, N 12.4.

Gef. » 69.3, » 4.3, » 12.6.

Salicylaldehyd-Anilin-Chlorhydrat,
(1.2)HO.C₆H₄.CH(OH).NH.C₆H₅, HCl.

12.9 g salzaures Anilin werden in wenig Wasser gelöst und mit 12.2 g Salicylaldehyd durchgeschüttelt. Nachdem zur Einleitung der Reaction 6 Tropfen concentrirter Salzsäure beigefügt wurden, erstarrt unter erheblicher Selbsterwärmung fast momentan die Masse zu einem Brei bellgelber Krystalle. Diese Verbindung ist genügend beständig, sodass sie umkrystallisiert werden kann. Man verfährt so, dass man bei gewöhnlicher Temperatur in rauchender Salzsäure löst und dann in eine Kältemischung stellt. Die sich bald abscheidenden grünstichig-gelben Krystalle werden über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Der Schmelzpunkt ist $93 - 94^{\circ}$.

0.1232 g Sbst.: 0.2793 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 738 mm).

C₁₃H₁₄O₂N Cl. Ber. C 62.0, H 5.6, N 5.6.

Gef. » 61.8, » 5.3, » 5.8.

Salicylaldehyd-Anilin, (1.2)HO.C₆H₄.CH(OH).NH.C₆H₅.

Aus dem Chlorhydrat entsteht durch Eintragen in Sodalösung bei 0° das sehr labile Hydrat, das sich äusserlich von der Anhydroverbindung, dem von Schiff²⁾ und Emmerich³⁾ dargestellten *o*-Oxybenzylidenanilin, nur wenig unterscheidet. Die Anhydroverbindung schmilzt bei 50.5° ; für das Hydrat fanden wir den Schmp. 48° . Dass tatsächlich ein Hydrat vorliegt, geht daraus hervor, dass das an der Luft bis zur Gewichtsconstanz⁴⁾ getrocknete Präparat im

¹⁾ v. Miller und Rohde, diese Berichte **25** 2054 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. **150**, 194 [1869]. ³⁾ Ann. d. Chem. **241**, 344 [1887].

⁴⁾ Aber nicht länger, als bis eben vollständige Gewichtsconstanz erreicht ist; bei sehr langem Liegen an der Luft scheint allmählich die Anhydroverbindung zu entstehen.

Exsiccator über Schwefelsäure noch ein Molekül Wasser verlor und dann alle Eigenschaften, auch den Schmelzpunkt, der Anhydroverbindung besass.

0.3030 g Sbst.: 0.0267 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₂N. Ber. H₂O 8.4. Gef. H₂O 8.8.

o-Oxybenzylidenanilin verwandelt sich mit rauchender Salzsäure in der Kälte wieder in das Chlorhydrat des Hydrates vom Schmp. 93—94°, während verdünnte Salzsäure in Salicylaldehyd und Anilin spaltet.

p-Oxybenzaldehyd-Anilin-Chlorhydrat,
(1.4)HO.C₆H₄.CH(OH).NH.C₆H₅, HCl.

Wird in derselben Weise erhalten, wie die Orthoverbindung, und ist noch erheblich beständiger als diese. Das Salz lässt sich aus warmer, etwa 20-procentiger Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren und bildet kleine, hellgelbe Nadelchen, die bei 215—217° schmelzen; es lässt sich, wie auch die Orthoverbindung, längere Zeit gut aufbewahren.

0.1468 g Sbst: 0.3332 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₂NCl. Ber. C 62.0, H 5.6.

Gef. » 61.9, » 5.8.

Wird zur Lösung des Chlorhydrats in warmer, verdünnter Salzsäure Platinchlorid gefügt, so krystallisiert nach mehrätigem Stehen ein Platindoppelsalz in dunkelgelb gefärbten Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 208—210° liegt.

p-Oxybenzaldehyd-Anilin, HO.C₆H₄.CH(OH).NH.C₆H₅.

Durch Eintragen in auf 0° abgekühlte, verdünnte Sodalösung entsteht das Hydrat, das, auf Thontellern abgepresst und kurze Zeit an der Luft getrocknet, bei 170—175° schmilzt. Bei dem Versuch, bis zur Gewichtsconstanz an der Luft zu trocknen, fand eine ständige langsame Gewichtsabnahme statt, indem das Hydrat allmählich in *p*-Oxybenzylidenanilin übergeht. Im Exsiccator wird diese Umwandlung vollständig. Das so getrocknete Product schmilzt bei 190—192°, übereinstimmend mit den Angaben von Herzfeld¹⁾.

Benzophenon-Anilin-Chlorhydrat, (C₆H₅)₂C(OH).NH.C₆H₅, HCl

Das Phenyliminobenzophenon wurde nach der ausgezeichneten Methode von Graebe²⁾ aus Benzophenon und Anilin dargestellt. Durch Krystallisation aus Aceton erhielten wir es in grossen Würfeln, deren Schmelzpunkt bei 116° liegt, während Graebe den Schmelzpunkt zu 112—113° angiebt.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1271 [1877]. ²⁾ Diese Berichte 32, 1680 [1899].

Uebergiesst man die fein gepulverte Verbindung in der Kälte mit rauchender Salzsäure, so löst sie sich rasch mit gelber Farbe auf; nach etwa einstündigem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat in feinen, weissen Krystallchen aus, die auf Thontellern abgepresst wurden und nach zweistündigem Stehen über Natronkalk und Schwefelsäure zur Analyse¹⁾ gelangten. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—194°.

0.1430 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.3438 g Sbst.: 0.1630 g AgCl.

C₁₉H₁₈ONCl. Ber. C 73.2, H 5.8, Cl 11.4.

Gef. » 73.6, 72.8, » 5.4, 6.1, » 11.7.

Für die wasserfreie Substanz C₁₉H₁₆NCl würde sich berechnen:
C 77.6, H 5.4, N 4.8, Cl 12.1.

Das Salz ist äusserst zersetzblich, mit reinem Wasser zerfällt es sofort in Benzophenon und Anilin, während es Salzsäure gegenüber eine grössere Beständigkeit zeigt.

2.4'-Diacetyl-dioxybenzophenon-Anilin-Chlorhydrat,
CH₃.CO.O.C₆H₄.C(OH)(NH.C₆H₅).C₆H₄.O.CO.CH₃, HCl.

Aus der Diacetylverbindung des 2.4'-Dioxybenzophenons²⁾ wurde nach der Angabe von Graebe und Keller mit 18-prozentiger Salzsäure das Chlorhydrat dargestellt und nach sorgfältigem Trocknen im Exsiccator verbrannt.

0.1256 g Sbst.: 1.2993 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₅NCl. Ber. C 64.6, H 5.2.

Gef. » 65.0, 64.2, » 5.5, 5.5.

Für wasserfreies Salz C₂₃H₂₀O₄NCl:

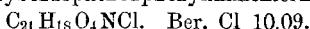
Ber. C 67.3, » 4.8.

Graebe und Keller haben von dieser Verbindung, wie auch von dem Chlorhydrat aus der Acetylverbindung des Phenylimino-o-oxybenzophenons, nur Chlorbestimmungen ausgeführt. Die Differenz im Chlorgehalt des wasserfreien Salzes und des Hydratsalzes ist so gering, dass den Autoren das Vorhandensein des Hydratwassers entging. Ihre Analysenresultate stimmen gut überein mit den für die wasserhaltigen Salze berechneten Zahlen³⁾. Der Schluss, dass all diese Salze sich von den wasserhaltigen Verbindungen ableiten, ist also berechtigt.

¹⁾ Die Analysenpräparate stammen von verschiedenen Darstellungen.¹⁾

²⁾ Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 120°.

³⁾ Acetyl-o-Oxybenzophenonphenyliminchlorhydrat.



Hydrat C₂₁H₂₀O₃NCl. » » 9.67. Gef. Cl 9.70.

Diacetyl-2.4'Dioxyphenonphenyliminchlorhydrat.



Hydrat C₂₃H₂₂O₅NCl. » » 8.30. Gef. Cl 8.69.