

1-Chlor-4-nitro-thioxanthon,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{S} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Cl})$  (X).

3 g 2-Nitro-5-chlor-diphenylsulfid-2'-carbonsäure wurden mit 2 g Phosphorpentachlorid und 1.5 g Aluminiumchlorid in Benzollösung kondensiert. Das entstandene Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 204—205° und bildete gelbe Nadeln.

0.1698 g Subst.: 0.3338 g  $\text{CO}_2$ , 0.0313 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_3\text{NClS}$ . Ber. C 53.50, H 2.07.

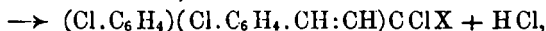
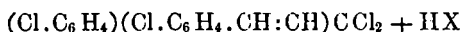
Gef. » 53.61, » 2.07.

### 93. F. Straus und A. Ackermann: Über isomere Arylamine ungesättigter Ketone.

[Vorläufige Mitteilung.]

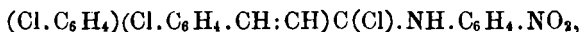
(Eingegangen am 14. Februar 1910.)

Das Ketochlorid des *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenons<sup>1)</sup> sollte nach dem allgemeinen Schema seiner Umsetzungen:



bei der Einwirkung von Aminbasen Körper ergeben, bei denen ein Halogenatom durch Reste des Ammoniaks ersetzt ist; die vorliegende Arbeit war als orientierender Versuch für eine umfassendere Bearbeitung solcher Umsetzungen auch in der Reihe des Dibenzalacetons gedacht.

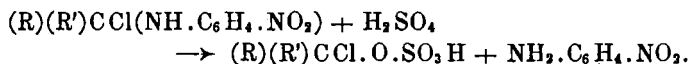
Ammoniak selbst reagiert, in Benzollösung und bei gewöhnlicher Temperatur, nicht mit dem Chlorid, das unverändert wiedergewonnen wurde, wohl aber treten Arylamine unter diesen Bedingungen in Reaktion. Wir erhielten das obiger Gleichung entsprechende Umsetzungsprodukt glatt bei Verwendung von *p*-Nitranilin als schön gelb gefärbte Base:



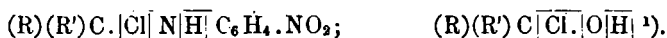
die als *p*-Nitro-[*p,p'*-dichlor-phenyl-cinnameryl-chlor-methyl]-anilin bezeichnet werden kann. Mit Rücksicht auf die von dem einen von uns vertretene Auffassung der Ketochloride ist bemerkenswert, daß das Chloratom nicht labil geworden ist: Die Base kann unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne Salzsäure-Entwicklung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 1804 [1909].

mit der blauroten, für das Chlorid charakteristischen Farbe, so daß bei der Lösung unter Abspaltung von *p*-Nitranilin das gleiche gefärbte Sulfat gebildet sein muß, wie es unter Austritt von Wasser bezw. Salzsäure aus dem zugehörigen Carbinol und Chlorid entsteht.



In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln verseifen Säuren zu Keton. Bis hierher besteht also Parallelismus mit dem Verhalten des Chlorcarbinols, zu dem die Base im Verhältnis eines Anilids zum zugehörigen Alkohol steht. Dagegen gelingt bei dem stickstoffhaltigen Körper die weitere Abspaltung von Salzsäure, die wir bei dem Carbinol, wo sie zu Keton führen sollte, unter gleichen Bedingungen nicht erreichen konnten:



In dem erhaltenen Produkt liegt jedenfalls <sup>2)</sup> das *p*-Nitro-phenylimin des Ketons vor.

Da die experimentellen Schwierigkeiten, auf die wir bei der Untersuchung des Körpers stießen (vergl. d. exp. Teil), teilweise mit seiner Schwerlöslichkeit zusammenhängen, ersetzten wir das *p*-Nitranilin durch *p*-Toluidin, nachdem wir die Umsetzungsprodukte mit Anilin selbst bis jetzt nicht krystallisiert erhalten konnten. Merkwürdigerweise geht aber hierbei die Reaktion bereits in der Kälte, unter der Einwirkung der Base selbst, über die erste Stufe hinaus; ein dem Körper aus *p*-Nitranilin entsprechendes Produkt konnten wir bis jetzt nicht fassen; wir vermuten es in einem öligen Zwischenprodukt, das die Schwefelsäure-Farbreaktion des Ketochlorids zeigt. In der Hauptsache entstehen bei der Reaktion, die wir daraufhin stets mit drei Molekülen der Base durchführten, zwei isomere Körper: sie sind beide monomolekular und sind nach der Zusammensetzung und der glatten Spaltung in Keton und *p*-Toluidin beide als *p*-Tolylimin des Ketons:



anzusprechen. Der eine, in allen Lösungsmitteln leichter lösliche und niedriger schmelzende, krystallisiert in leuchtend gelben, feinen Nadeln, der andre, höher schmelzende und schwerer lösliche, in farblosen, kaum gelbstichigen, glänzenden Blättchen; sie seien im Folgenden der Kürze halber als »gelbes« und »weißes« Imin unterschieden.

In welchem Verhältnis beide Isomere entstehen, hängt von der Dauer der Einwirkung ab. Unterbricht man nach ca. 40 Stunden,

<sup>1)</sup> loc. cit. 1809.

<sup>2)</sup> Die genaue Untersuchung steht noch aus.

was dem Austritt von ca. 80 % der berechneten Menge Salzsäure entspricht, so entsteht fast ausschließlich das gelbe Imin, dem sich bei länger im Gang bleibenden Versuchen steigende Mengen des weißen Isomeren beimengen; wochenlang stehende Versuche lieferten fast ausschließlich das letztere. Demnach scheint das gelbe Imin das primäre Reaktionsprodukt zu sein, das sekundär in der toluidinhaltigen Lösung, vielleicht unter dem Einfluß des salzsauren Salzes der Base, sich in das Isomere umlagert. Exakte Versuche in dieser Richtung stehen noch aus.

Beide Imine sind durchaus stabil. Sie schmelzen scharf bei um 15° aus einander liegenden Temperaturen; die Schmelzen, auch äußerlich in der Farbe unterschieden, erstarren wieder zu dem ursprünglichen Körper, der, wieder erhitzt, den unveränderten Schmelzpunkt zeigt. Demgemäß geben sie im Gemisch eine starke Depression des Schmelzpunktes.

Bei der Salzbildung bleibt die Isomerie erhalten; wir stellten Pikrat und Hydrochlorid von beiden Isomeren dar, die sich durch Aufnahme von einem Molekül Säure bilden und vollkommen beständig sind. Beide Salzreihen unterscheiden sich scharf in Löslichkeit und Schmelzpunkt, und beide regenerieren bei der Spaltung mit Bicarbonat die zugehörigen Basen, aus denen sie dargestellt wurden. Der Unterschied in der Färbung der Imine bleibt bei der Salzbildung erhalten: das gelbe bildet ein dunkel ockergelbes Pikrat und ein zeisiggelbes Hydrochlorid, das Pikrat des weißen ist hellgelb, das Chlorid schneeweiß. Wenn wir die Eigenfarbe der Pikrinsäure mit in Rechnung ziehen, bewirkt die Salzbildung eine Aufhellung der Farbe im Vergleich mit den freien Iminen. In Bezug auf die Löslichkeit der Salze zeigt sich aber eine auffallende Umkehrung, indem zu dem leichter löslichen gelben Isomeren ein schwer lösliches Pikrat und Chlorid gehören, und umgekehrt.

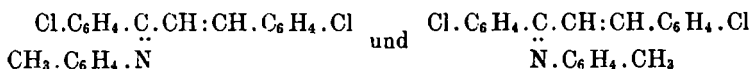
Im Gegensatz zu den kürzlich von Manchot beschriebenen und als stereoisomer angesprochenen Schiffchen Basen aus Salicylaldehyd<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 3030 und 4363 [1909]. Wir sind im Gegensatz zu Manchot nicht der Ansicht, daß bei diesen Isomeren Stereoisomerie die einzig mögliche Erklärung ist. Es muß auffallen, daß die Isomerie, wie auch die von Anselmino (diese Berichte 38, 3989 [1905]) beschriebene, auf Derivate des Salicylaldehyds beschränkt ist, wo strukturell noch wenig geklärte Beziehungen zwischen der Hydroxylgruppe und einer ungesättigten Gruppe in *ortho*-Stellung auch sonst beobachtet sind. Außerdem ist eine Art Betainbildung mit der Carboxäthylgruppe des Amidobenzoesäureesters nicht ausgeschlossen, was für die besondere Rolle gerade dieser Base für das Zustandekommen der Isomerie eine Erklärung geben würde. Wir möchten bei dieser Gelegenheit bemerken, daß unsere vorliegende Arbeit in der Hauptsache abgeschlossen war, ehe die erste Veröffentlichung von Manchot erschien.

sind die Imine also in Schmelzfluß und Lösung stabil. Eine direkte Umlagerung ist uns, wenn wir von der vermutlich bei der Darstellung sich abspielenden absehen (cf. oben), noch nicht gelungen; allerdings sind systematische Versuche in dieser Richtung auch noch nicht angestellt worden.

Einen chemischen Unterschied beider Formen des Imins sehen wir darin, daß das gelbe Isomere in heißer alkoholischer Lösung von Pikrinsäure glatt in Keton und *p*-Toluidin gespalten wird, so daß, im Gegensatz zu dem weißen Imin, das Pikrat nur unter Ausschluß von Alkohol dargestellt werden kann; die gleiche Spaltung zeigt das Pikrat beim Kochen mit Alkohol. Da wir in einer derartigen Spaltung primär eine Addition von Alkohol an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung zu sehen haben, so kommt darin ein stärker ungesättigter Charakter des tiefer gefärbten Isomeren zum Ausdruck, im Vergleich mit dem schwächer gefärbten, gesättigteren<sup>1)</sup>.

Die beiden Imine können nicht wohl anders als stereoisomer im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie aufgefaßt werden:



bieten dann aber für diese Theorie und überhaupt die Stereochemie des Stickstoffs wertvolles Material, weil in Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie die Isomerie beim Übergang in die fünfwertige Form und Rückverwandlung in die dreiwertige erhalten bleibt. Die Verteilung der Raumformeln auf beide Isomere bleibt vorerst unsicher; vielleicht liegt ein Fingerzeig, hier eine Entscheidung zu treffen, in einer Zersetzung des zum weißen Imin gehörigen Hydrochlorids, die im experimentellen Teil beschrieben ist.

Für unwahrscheinlich halten wir die Verlegung der räumlichen Isomerie in die Äthylenbindung, da man bei keinem Derivat des Ketons und überhaupt der ungesättigten Ketone von diesem Typus Stereoisomere beobachtet hat. Exakt kann die Frage durch Heranziehen unsymmetrisch substituierter Benzophenone entschieden werden, die in Angriff genommen ist<sup>2)</sup>. Dagegen wäre in Betracht zu ziehen, ob nicht das ungesättigte Doppelbindungssystem als Ganzes reagiert. Dann

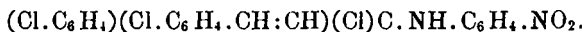
<sup>1)</sup> Im gleichen Sinn kann vielleicht auch das verschiedene Verhalten beider Körper bei der Elementaranalyse gedeutet werden; das weiße Imin verbrennt enorm schwer, so daß befriedigende Werte für Kohlenstoff kaum zu erhalten sind.

<sup>2)</sup> Ebenso soll die Untersuchung in stereochemischer Richtung auch auf unsymmetrisch substituierte Dibenzalacetone ausgedehnt werden. Ich bitte, mir dieses Gebiet auf einige Zeit überlassen zu wollen. St.

wäre der Fall gegeben, wie er in einem endständig verschieden substituierten Butadien vorliegt<sup>1)</sup>, für den die Theorie unter sinngemäßer Anwendung der Hantzsch-Wernerschen Vorstellungen vier Isomere vorausieht. Mit Rücksicht darauf möchten wir anführen, daß wir tatsächlich bei dem gelben Imin eine zweite, tieferschmelzende und ebenfalls gelb gefärbte Form beobachtet haben, die allerdings weit weniger stabil ist. Sie zeigt einen scharfen Schmelzpunkt bei 115° — die stabile gelbe Form schmilzt bei 130° —, der aber nur gut, d. h. als wirkliches Schmelzen zu beobachten ist, wenn man in ein auf diese Temperatur vorgeheiztes Bad eintaucht, sich aber sonst nur durch ein starkes Zusammenfallen bei dieser Temperatur bemerkbar macht; in wenigen Augenblicken erstarrt die Schmelze zu Krystallen der stabilen gelben Form, die scharf bei 130° schmelzen; die dann wieder erstarrte Schmelze zeigt jetzt nur noch den höheren Schmelzpunkt, ebenso umkrystallisierte Präparate; wenigstens ist die Veränderung bei der Temperatur des tieferen Schmelzpunktes auch im vorgeheizten Bad auf ein minimales Sintern und eine vorübergehende Farbänderung zurückgegangen. Wir beobachteten diese labile gelbe Form an dem aus seinen Salzen wieder abgeschiedenen Imin, vermögen aber noch nicht anzugeben, ob ihre Entstehung an die Regenerierung der Base aus den Salzen gebunden ist, oder ob sie auch aus dem Imin direkt, vielleicht unter besonders gewählten Krystallisationsbedingungen, erhalten werden kann; vorläufige Versuche scheinen für die erste Annahme zu sprechen. Die einzelnen Präparate verhalten sich übrigens nicht vollkommen gleich, sondern zeigen Unterschiede in der Schnelligkeit, mit der sie wieder erstarren, so daß unter Umständen auch im vorgeheizten Bad ein völliges Durchschmelzen nicht erreicht werden kann; entweder kommen hier wirklich Unterschiede in der Umwandlungsgeschwindigkeit bei den einzelnen Präparaten zum Ausdruck, oder sie enthalten bereits mehr oder weniger große Mengen der stabilen Form beigeengt.

#### Experimentelles.

*p*-Nitro-[*p*,*p'*-dichlor-phenyl-cinnameryl-chlor-methyl]-  
auilin,



5 g Ketochlorid<sup>2)</sup> und 4.2 g *p*-Nitranilin (2 Mol. = 4.15 g) werden in 200 ccm trockenem Benzol gelöst und während einer Stunde auf 70—80° gehalten; die Abscheidung von salzsaurem *p*-Nitranilin beginnt sofort. Beim Abdestillieren der filtrierten Lösung im Vakuum

<sup>1)</sup> Vergl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 227.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1804 [1909].

hinterbleibt die Base als rotgelbe Krystallmasse, die aus ziemlich viel Alkohol in gelben Blättern krystallisiert. Schmp. 118—119°; die Schmelze krystallisiert wieder. Ausbeute: 5 g an umkrystallisiertem Produkt. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1815 g Sbst.: 0.3885 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Sbst.: 10.0 ccm N (17<sup>3</sup>/<sub>4</sub>°, 746 mm). — 0.2588 g Sbst.: 0.2563 g AgCl<sup>1)</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 58.13, H 3.46, N 6.45, Cl 24.56.

Gef. » 58.38, » 3.73, » 6.44, » 24.49.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot mit blau-rottem Dichroismus und gleicht der des Ketochlorids zum Verwechseln; Salzsäure wird bei der Auflösung nicht abgespalten.

Verseifung zu Keton: 0.2 g wurden mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure 20' auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten aus der rein gelben Lösung 0.1 g *p, p'*-Dichlor-benzalacetophenon. Schmp. 154—155° (Mischprobe). Auf die Isolierung des noch in Lösung befindlichen Anteils und des abgespaltenen *p*-Nitranilins wurde verzichtet.

Die Abspaltung von Salzsäure verlangt ziemlich energische Mittel. Siedendes Pyridin wirkt kaum ein:

0.5 g wurden in 5 ccm trockenem Pyridin gelöst und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht; danach wurde mit Wasser gefällt und in Äther aufgenommen. Die wäßrige Lösung gab nach dem Ansäuern mit Silbernitrat nur eine minimale Trübung.

Natriumäthylat bzw. methylalkoholisches Kali reagieren dagegen momentan:

Man löst 3 g Anilid in 150 ccm Alkohol und versetzt siedend heiß mit zwei Mol.-Gew. Natriumäthylat in ca. 5-prozentiger Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich sofort braun und scheidet noch in der Hitze einen voluminösen, rotgelben Niederschlag ab. Bei Verwendung von methylalkoholischem Kali sind die Erscheinungen die gleichen. Ausbeute: 1 g. Aus der Mutterlauge fällt Wasser in erheblicher Menge einen gleichfalls rotgelben, unscharf zwischen 70 und 110° schmelzenden Körper, dessen Untersuchung noch aussteht. Das zuerst ausgefallene Reaktionsprodukt ist in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; man erhält es aus viel siedendem Xylol, besser aus Acetylen-tetrachlorid, das beim Kochen reichlich löst, in feinen, rotgelben Nadelchen, die bei 273—274° zu einem dunklen Öl schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe. Der Körper bildet kein Pikrat; er krystallisiert aus der heißen, mit Pikrinsäure versetzten Lösung in Acetylen-tetrachlorid unverändert aus. Ob er das zu

<sup>1)</sup> Durch Glühen mit Kalk; vergl. ebenda 1812.

erwartende *p*-Nitro-phenylimin des Ketons,  $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}) \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , darstellt, ist vorerst unsicher. Trotz des stets gleich erhaltenen, scharfen und konstanten Schmelzpunkts schwankten die Analysenwerte verschiedener Präparate. Die Substanzen enthielten, wie sich nachträglich herausstellte, nicht unerhebliche Mengen Kochsalz bzw. Chlorkalium, die von der Darstellung her anhaften und die auch beim Umkrystallisieren aus den organischen Lösungsmitteln hartnäckig festgehalten werden, offenbar in kolloidaler Form. Durch wiederholte Behandlung mit heißem Wasser kann das anorganische Salz nur zum Teil entfernt werden.

Gelbes *p*-Tolyl-imin des *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenons,  
 $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}) \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

Man löst 10 g reines Ketochlorid in 150 ccm trockenem Benzol und versetzt mit 9.6 g (= 3 Mol.) *p*-Toluidin; die Lösung färbt sich rasch gelb und beginnt salzsaures Toluidin abzuscheiden. Man läßt ca. 40 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert und destilliert das Benzol im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ab, ohne Rücksicht auf dabei noch ausfallendes Toluidinsalz. Der Rückstand bildet ein gelbes Öl, das sofort mit Petroläther (Sdp. 40—60°) angerieben und gekühlt wird; nach kurzer Zeit scheiden sich reichlich gelbe Krystalle aus, die nach spätestens einer Stunde abfiltriert werden sollen. Sie werden in viel Petroläther in der Hitze gelöst (6 g erfordern etwa 400 ccm), von eventuell beigemengtem salzsaurem Toluidin abfiltriert und beim Abkühlen als feine, weiche, intensiv und leuchtend gelbe Nadeln erhalten, die rein sind. Schmp. 130—131°; in der Nähe des Schmelzpunktes färbt sich der Körper tiefer. Die Schmelze ist intensiv orangegelb und krystallisiert meistens wieder; beim abermaligen Erhitzen ist der Schmelzpunkt unverändert. Ausbeute 30—40% des angewandten Chlorids. In der Wärme leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht und gibt die rein gelbe Farbreaktion des Ketons.

0.1520 g Sbst.: 0.4082 g  $\text{CO}_2$ , 0.0658 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2345 g Sbst.: 8.2 ccm N (14½°, 738 mm.) — 0.2497 g Sbst.: 0.1981 g AgCl.

0.2400 g Sbst. in 13.2 g Benzol: Erniedrigung des Gefrierpunkts 0.277°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NCl}_2$ . Ber. C 72.13, H 4.63, N 3.82, Cl 19.40.

Gef. » 72.27, » 4.80, » 3.97, » 19.62.

Mol.-Gew. Ber. 366. Gef. 348.

Die Reaktion ist nach dem angegebenen Verfahren nicht ganz beendet; im Durchschnitt erhielten wir 7 g salzsaures Toluidin (ber. für 1 Mol. ausgetretene Salzsäure: 4.27 g), läßt man vor dem Aufarbeiten jedoch länger stehen, so erhält man Gemenge mit dem später

zu beschreibenden isomeren Imin; solche Präparate schmelzen bereits bei 90—100° und sind recht mühsam zu trennen.

Am besten nimmt man in siedendem Petroläther auf und verarbeitet den ungelöst bleibenden Anteil auf das weiße Isomere. Die erste, durch kurzes Stehen bei Zimmertemperatur anschließende Krystallisation, wird verworfen; die erst durch Eiskühlung ausfallende Hauptmenge ist im wesentlichen gelbes Imin. (Schmelzpunkt: wechselnd zwischen 118° und 124°.) Die Mutterlauge liefert wieder niedriger schmelzende Gemische. Es ist jedoch zu beachten, daß beim Umkrystallisieren von bereits relativ reinem Imin gerade ein schwer in Lösung gehender Anteil reines gelbes Imin darstellt. Eine bequemere Trennung beider Imine dürfte sich auf die verschiedene Löslichkeit ihrer Pikrate in Benzol gründen lassen (cf. unten).

Ein mehrere Wochen gehender Versuch lieferte fast ausschließlich das isomere hochschmelzende Imin.

Der Petroläther nimmt beim Anreiben des Rohprodukts ein bräunliches Öl auf, das mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv die blaurote Reaktion des Chlorids zeigt; bei längerem Stehen scheiden diese Lösungen neben etwas salzsaurem Toluidin ausschließlich weißes Imin ab (cf. dieses). Vielleicht enthalten sie das Analogon des mit *p*-Nitranilin erhaltenen Umsetzungsprodukts:  $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH})\text{CCl} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , das als erste Reaktionsstufe angenommen werden muß. Versuche zu seiner Darstellung durch Verwendung von nur zwei Molekülen *p*-Toluidin hatten bis jetzt keinen Erfolg; nach der dabei erhaltenen Menge salzsauren Salzes zu schließen, geht die Reaktion sofort weiter.

Spaltung mit Säuren: 0.6 g wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und kalt mit 5 ccm konzentrierter wäßriger Salzsäure versetzt; der sofort auskrystallisierende Körper war reines *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenon (Schmp. 153—154°, Mischprobe). Eine weitere Menge Keton konnte der mit Wasser gefällten Lösung mit Äther entzogen werden (Schmp. 153—154°; Gesamtausbeute an Keton: 0.45 g). Aus der jetzt mit Natronlauge übersättigten Lösung nahm Äther *p*-Toluidin auf, das als braunes, rasch zu den charakteristischen Blättern erstarrendes Öl erhalten wurde. (Schmelzpunkt des mit kaltem Petroläther angeriebenen Rohprodukts: 40—42°; Mischprobe: 43—44°.) Mit konzentrierter Schwefelsäure statt Salzsäure verläuft die Spaltung weniger glatt.

Pikrat des gelben *p*-Tolyl-imins,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ .

Wird die heiße Lösung des Imins in trockenem Benzol mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt, so krystallisiert beim Erkalten das Pikrat quantitativ in feinen, rotgelben Nadeln, die aus viel Benzol (ca. 50 ccm für 1 g) umkrystallisiert werden können und bei 167—168° scharf zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmelzen. Nach der Gewichtsabnahme des im Vakuum



vorgetrockneten Präparats beim Trocknen im Benzolbad zu schließen, scheint die Substanz ursprünglich Krystallbenzol zu enthalten. Das Pikrat ist schwer löslich in Äther und Aceton.

0.1364 g Sbst.: 0.2835 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — 0.1563 g Sbst.: 13.4 ccm N (13°, 723½ mm). — 0.2607 g Sbst.: 0.1288 g AgCl.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 56.47, H 3.36, N 9.41, Cl 11.93.

Gef. » 56.68, » 3.29, » 9.63, » 12.21.

Heißer Alkohol spaltet quantitativ in Keton und pikrinsaures *p*-Toluidin:

0.4 g wurden mit 8 ccm absolutem Alkohol gekocht; das Pikrat geht allmählich in Lösung. Beim Erkalten der tiefgelben Lösung krystallisierten gelbe Blätter von *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenon. Schmp. 153–154°. Die Mutterlange hinterläßt beim Abdestillieren im Vakuum einen festen, gelben Rückstand von *p*-Toluidinpikrat, der nach dem Auskochen mit Benzol zur Entfernung geringer Mengen noch beigemengten Ketons rein ist. Schnp. 178–179°, Mischprobe: 180–181°).

Demgemäß erhält man direkt die Spaltstücke, wenn man die Darstellung des Pikrats in Alkohol als Lösungsmittel versucht:

Die Lösung von 1 g Imin in 35 ccm siedendem absolutem Alkohol färbte sich auf Zugabe von 0.7 g Pikrinsäure in alkoholischer Lösung vorübergehend dunkelgelb und schlug sofort in ein helles Gelb um. Beim Kühlen krystallisierten 0.6 g Keton. Schmp. 151–152° (Mischprobe). Das in Lösung befindliche pikrinsaure *p*-Toluidin wurde wie im vorangehenden Versuch isoliert und gereinigt. Schmp. 180–181°. Ausbeute: 0.85 g. Das zum Auskochen verwendete Benzol enthielt geringe Mengen Keton. Schmp. 148–149° (Mischprobe).

### Regenerierung des Imins aus dem Pikrat.

Das Pikrat wurde in ziemlich viel alkoholfreiem Äther suspendiert und mit eiskalter verdünnter Bicarbonatlösung wiederholt durchgeschüttelt, bis diese vollkommen farblos blieb. Die intensiv gelbe, ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, auf dem Wasserbad konzentriert und im Vakuum vollends zur Trockne destilliert. Der Rückstand, ein intensiv gelbes Öl, begann nach wenigen Augenblicken spontan zu krystallisieren, rascher beim Übergießen mit etwas niedrigst siedendem Petroläther. Die feinen, gelben Nadeln (0.5 g aus 1 g Pikrat) glichen äußerlich vollkommen dem gelben *p*-Tolylimin; in normaler Weise erhitzt, sinterten sie jedoch bei der Schmelzpunktsbestimmung schwach bei 113°, fielen bei 115–116° fast ganz zusammen, ohne klar zu werden, erstarrten beim Weitererhitzen wieder und schmolzen scharf bei 130–131°. Tauchte man die Probe in ein auf 117° vorgeheiztes

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des pikrinsauren *p*-Toluidins ist im Beilstein (II, 691) mit 169° angegeben; die Angabe ist aus der Abhandlung von Smolka (M. 6, 923) übernommen und stellt offenbar einen Druckfehler dar. Wir fanden den Schmelzpunkt des nach der dort gegebenen Vorschrift dargestellten Pikrats bei 180–181° (Zersetzung).

Bad, so schmolz sie klar zu einer rotgelben Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit, bei der gleichen Temperatur gehalten, zu einer citronengelben Krystallmasse erstarrte und nun scharf, langsam weitererhitzt, bei  $130-131^{\circ}$  schmolz; die dann wieder erstarrte Probe zeigte nur noch den scharfen höheren Schmelzpunkt, ohne vorherige Veränderung bei  $115^{\circ}$ . Das Präparat änderte sein Verhalten im Verlauf mehrerer Tage nicht; nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz es normal bei  $130-131^{\circ}$  (scharf); eine vorherige Veränderung war, bei normalem Erhitzen, bei  $115^{\circ}$  außer einer vorübergehenden dunkleren Färbung überhaupt nicht zu bemerken. Im vorgeheizten Bad konnten wir zwar noch ein minimales Sintern an den Kanten beobachten, unter keinen Umständen aber Zusammenfallen oder gar Durchschmelzen erreichen. Bei einer Wiederholung der Zersetzung erhielten wir ein Präparat, das zwar im vorgeheizten Bad fast vollständig zusammenschmolz, aber so rasch wieder erstarrte, daß eine völlig klare Schmelze nicht erreicht wurde; bei gewöhnlichem Erhitzen erfolgte bei  $115-116^{\circ}$  nur ein mäßiges Sintern. Der höhere Schmelzpunkt lag auch hier scharf bei  $130-131^{\circ}$ .

#### Hydrochlorid des gelben *p*-Tolylimins: $C_{22}H_{17}NCl_2, HCl$ .

Das Salz fällt momentan in Gestalt feiner, zeisiggelber Nadelchen aus, wenn in die verdünnte Benzollösung des Imins (25 ccm auf 1 g) trockne Salzsäure eingeleitet wird. Man saugt die überschüssige gelöste Säure an der Pumpe ab, filtriert und wäscht mit Benzol nach, in dem das Salz praktisch unlöslich ist. Zur Analyse wurde im Benzolbad zur Gewichtskonstanz getrocknet; nach der dabei erfolgenden Abnahme zu schließen, dürfte das Salz ursprünglich Krystallbenzol enthalten. Das Chlorid ist an der Luft vollkommen haltbar. Schmp.  $170-171^{\circ}$  zu einer rötlichen Flüssigkeit.

0.2098 g Subst.: 0.2265 g AgCl.

$C_{22}H_{17}NCl_2, HCl$ . Ber. Cl 26.45. Gef. Cl 26.69.

Regenerierung des Imins: Das in Äther suspendierte Chlorid wurde mit Bicarbonatlösung in der für das Pikrat beschriebenen Weise zersetzt. Das wie dort isolierte freie Imin (0.5 g aus 0.7 g Chlorid) schmolz scharf bei  $129\frac{1}{2}-130\frac{1}{2}^{\circ}$ . In seinem Verhalten bei  $115^{\circ}$  glich es dem Präparat, wie wir es bei der Wiederholung des Versuchs aus dem Pikrat erhalten haben, wandelte sich also sehr rasch um.

#### Isomeres weißes *p*-Tolylimin des *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenons,



Die zunehmende Beimengung dieses Isomeren bei länger dauern- der Einwirkung von *p*-Toluidin auf das Ketochlorid, wie auch seine Anreicherung in dem in Petroläther schwerst löslichen Anteil solcher Gemische wurde bereits beschrieben. Fast frei von dem gelben Isomeren scheidet es sich neben salzsaurem Toluidin allmählich aus den Ölen ab, die in den Petroläther beim Anreiben des Rohprodukts der

Einwirkung von Toluidin auf das Ketochlorid übergehen und durch ihre blaurote, der des Ketochlorids gleichenden Schwefelsäure-Reaktion charakterisiert sind. Der Schmelzpunkt solcher, meist bräunlich gefärbter Rohprodukte ist oft von dem des gelben Isomeren nicht verschieden und wird unterschiedlich zwischen 115 und 130° gefunden. Die Reinigung gelingt hier leicht durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther, worin der Körper auch in der Hitze recht schwer löslich ist. Er krystallisiert in silberglänzenden, einzeln farblosen, dünnen Blättchen, die aber kompakt zusammengepreßt, einen deutlichen Schimmer ins Gelbe besitzen. Schmp. 144—145° scharf; die Schmelze ist kaum gelb gefärbt, krystallisiert wenige Grade unter dem Schmelzpunkt wieder und zeigt den unveränderten scharfen Schmelzpunkt. Das Imin ist in allen Lösungsmitteln sehr viel schwerer löslich als das gelbe Isomere. Konzentrierte Schwefelsäure löst etwas langsamer, aber ebenfalls mit der rein gelben Farbe, wie sie das Keton mit Schwefelsäure zeigt. Der Körper ist enorm schwer verbrennlich, im Gegensatz zu seinem sich normal verhaltenden Isomeren, so daß wir stets etwas zu niedere Werte für Kohlenstoff fanden; die besten Resultate erhielten wir nach der Methode von Dennstedt<sup>1)</sup>.

0.1132 g Sbst.: 0.2948 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O. — 0.1084 g Sbst.: 0.2830 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O. — 0.2455 g Sbst.: 8.8 ccm N (17<sup>1</sup>/<sub>2</sub>°, 752<sup>1</sup>/<sub>2</sub> mm). — 0.2530 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 750 mm). — 0.2805 g Sbst.: 0.2178 g AgCl. — 0.1932 g Sbst.: 0.1528 g AgCl.

0.2278 g Sbst. in 13.2 ccm Benzol: Erniedrigung des Gefrierpunkts: 0.281°.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 72.13, H 4.63, N 3.82, Cl 19.40.

Gef. » 71.03, 71.20, » 4.53, 4.37, » 4.10, 3.89, » 19.20, 19.56.

Mol.-Gew. Ber. 366. Gef. 326.

Spaltung mit Säuren: 0.1 g wurden mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die rein gelbe Lösung gab nach dem Verdünnen mit Wasser an Äther reines *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenon ab. Schmp. 154—155°. Nach dem Übersättigen mit Alkali wurde abermals ausgeäthert und als Rückstand *p*-Toluidin in krystallisierter Form isoliert. Schmp. 43—44°. Mischprobe.

Pikrat des weißen *p*-Tolylimins, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Das Imin wird in ca. der 40-fachen Menge absolutem Alkohols heiß gelöst und mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt; die Lösung wird

<sup>1)</sup> Wie hierbei beobachtet werden konnte, bilden sich bei der Verbrennung flüchtige, äußerst widerstandsfähige Destillate. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd in mannigfacher Variation kamen wir für Kohlenstoff auf Werte um 69%, denen zu hohe Werte für Wasser (0.6—0.7%) entsprachen, während mit den gleichen Präparaten ohne Schwierigkeit stimmende Zahlen für Stickstoff und Chlor erhalten wurden.

sofort tiefgelb. Bei längerem Stehen in einer Kältemischung scheidet sich das Pikrat langsam in schweren, gelben Krystallen ab, die bei 102–103° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ. Citronengelbe, zu Warzen vereinigte Prismen aus Benzol, in dem das Salz in der Wärme sehr viel leichter löslich ist als sein Isomeres. Schmp. 113–114°. Der im Vakuum getrocknete Körper verliert, im Benzolbad erhitzt, bedeutend an Gewicht; er dürfte daher zunächst Krystallbenzol enthalten. Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz schmilzt bei 116–117° unter Zersetzung. Es ist unwahrscheinlich, daß das Steigen der Schmelzpunkte beim ersten Umkrystallisieren auf die Entfernung von Verunreinigungen zurückzuführen ist, da auch der niedere Schmelzpunkt scharf ist; vielleicht enthält das Rohprodukt Krystallalkohol. Für die Elementaranalyse des Pikrats gilt Ähnliches wie für die des freien Imins; immerhin liefert hier auch die Bestimmung mit Kupferoxyd brauchbarere Werte.

0.1480 g Sbst.: 0.3002 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O. — 0.1450 g Sbst.: 11.8 ccm N (10.5°, 747 mm). — 0.2390 g Sbst.: 0.1163 g AgCl.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 56.47, H 3.36, N 9.41, Cl 11.93.

Gef. » 55.32, » 3.60, » 9.55, » 12.03.

Regenerierung des Imins aus dem Pikrat: 1 g wurde in wenig reinem Aceton gelöst und in eiskalte verdünnte Bicarbonatlösung eingegossen. Das beim Aufnehmen in Äther ungelöst Bleibende war reines weißes Imin. Schmp. 143½–144½. Der schwach gelbe Ätherauszug wurde durch wiederholtes Durchschütteln mit Bicarbonat von Pikrinsäure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und zunächst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum konzentriert, bis sich reichlich Krystalle ausgeschieden hatten. Schmp. 145–146°. Die ätherische Mutterlauge hinterließ einen nach *p*-Toluidin riechenden, festen Rückstand, aus dem durch Anreiben mit Äther reines Imin isoliert wurde. Schmp. 143–144°. Gesamtausbeute an regeneriertem weißem Imin: 0.55 g<sup>1)</sup>.

Hydrochlorid des weißen *p*-Tolylimins, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub>·HCl.

Sättigt man die kalte Benzollösung des Imins mit trockner Salzsäure, so bleibt sie zunächst klar. Konzentriert man aber etwas im Vakuum, so scheidet sich das Hydrochlorid als ein Brei feinsten schneeweißen Nadelchen ab, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 100–101° ohne Zersetzung schmelzen. Das Salz nimmt bei 60° im Vakuum kaum an Gewicht ab, enthält also kein fester gebundenes Krystallbenzol wie sein Isomeres. Im Gegensatz zu diesem löst es sich leicht in heißem Benzol und kann daraus umkrystallisiert werden. An der Luft ist es beständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst rein gelb.

0.2152 g Sbst.: 0.2310 g AgCl.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub>·HCl. Ber. Cl 26.45. Gef. Cl 26.54.

Wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, erleidet das Salz eine komplizierte Zersetzung, die sich äußerlich durch Gelbfärbung und teilweises Wiedererstarren der Schmelze bemerkbar macht; Gasentwicklung ist nicht zu

<sup>1)</sup> Das verwendete Pikrat war nicht zur Konstanz getrocknet, enthielt also Krystallbenzol.

beobachten. Bei der Zersetzung einer größeren Menge ( $1\frac{1}{2}$  g) durch  $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen auf  $110-115^\circ$  trat ein öliges Destillat von intensivem Geruch nach *p*-Chloracetophenon auf. Aus dem benzollöslichen Teil der erstarrten Schmelze isolierten wir eine nicht unbeträchtliche Menge *p,p'*-Dichlor-benzalacetophenon. (Schmp.  $153-154^\circ$  nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.) Ungelöst blieb ein Gemenge von Hydrochloriden, die bei der Zersetzung mit Bicarbonat in der üblichen Weise neben einem bräunlichen Öl vom Geruch des *p*-Toluidins schneeweiße Krystalle vom Schmp.  $179-180^\circ$  lieferten. Weißes Imin könnte, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordneter Menge gebildet worden sein; freie Salzsäure entstand bei der Zersetzung nur in sehr geringer Menge. Die durch das Auftreten sauerstoffhaltiger Zersetzungsprodukte sehr merkwürdige Reaktion wird weiter untersucht.

Regenerierung des Imins: Die Zersetzung erfolgte in der für das isomere Salz beschriebenen Weise. Die farblose ätherische Lösung schied beim Konzentrieren die Hauptmenge der gelösten Substanz als reines, weißes Imin ab. Schmp.  $145^\circ$  scharf. Der geringe Rückstand der Mutterlauge lieferte eine weitere kleine Menge; Schmp. (des mit Petroläther angeriebenen Rohprodukts)  $142-143^\circ$ .

Straßburg i. E., Chemisches Institut der Universität.

#### 94. L. Ubbelohde:

#### Antwort auf die Mitteilung von M. Rakusin: Über die Notwendigkeit systematischer, optisch-chemischer Erdölstudien<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 21. Januar 1910.)

In diesen Berichten<sup>2)</sup> kennzeichnete ich einige Fehler in Rakusins Abhandlungen, in denen auch Hr. Fr. Henle einige grundlegende Fehler rügte<sup>3)</sup>. Auf meine Darlegungen hat Rakusin nicht sachlich geantwortet, sondern in den Berichten<sup>4)</sup> einige allgemeine Mitteilungen über seine sonstigen Arbeiten gemacht, die in der Zeitschrift *Petroleum*<sup>5)</sup> ausführlicher behandelt sind und dort auch schon eine Erwiderung gefunden haben<sup>6)</sup>.

Rakusin tadelt (diese Berichte 42, 4675, Abs. 2), daß von mir das Wort »scheinbar«, das er bezüglich des additiven Charakters des optischen Drehungsvermögens an einer Stelle seiner Abhandlung gebraucht hat, übersehen sei. Gewiß hat er dieses Wort benutzt, aber seine in Frage kommende Abhandlung (Ber. 42, 1940) befaßt sich damit, den additiven Charakter tatsächlich zu beweisen, wogegen ich mich sachlich gewendet habe (Ber. 42, 3242). Da nun Rakusin aber jetzt den Hauptwert auf das Wort »scheinbar« legt, also seine eigentliche Beweisführung betr. den additiven

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 4675 [1909].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 3243 [1909].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 2453 [1909].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 42, 4675 [1909].

<sup>5)</sup> *Petroleum* 4, 24, 1393 ff.; und ebenda 5, 4, 207 ff.

<sup>6)</sup> *Petroleum* 5, 2, 81 ff.