

**357. G. Reddellen: Über Selbstkondensation bei Anilin.
(Studien über Zinkchlorid als Kondensationsmittel. III.)**

(Eingegangen am 7. August 1913.)

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ über die Wirkungsweise des Zinkchlorids als Kondensationsmittel habe ich gezeigt, daß Acetophenon sich mit Anilin bei Gegenwart von katalytisch wirkendem Zinkchlorid-anilin leicht zum Acetophenon-anil kondensieren läßt. Dabei wurde erwähnt, daß sich als Nebenprodukt mitunter in geringer Menge eine gelbliche Substanz (Schmp. 98—99°) bildet. Es wurde nun gefunden, daß man den Körper in größerer Menge erhalten kann, wenn man die Temperatur bei der Kondensation höher wählt und längere Zeit erhitzt. Aus 30 g Acetophenon, 40 g Anilin und 1 g Zinkchloridanilin wurde bei $\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen auf 180—190° neben 24 g Acetophenon-anil 9 g dieses Körpers erhalten. Die neue Substanz erwies sich als Dypnon-anil, $C_6H_5.C(CH_3):CH.C(C_6H_5):N.C_6H_5$, gehört somit zu den Anilen ungesättigter Ketone, von welcher Körperklasse meines Wissens bisher nur ein Repräsentant vorliegt, das α -Nitro-mesityloxyd-anil von Harries²⁾. In der Literatur findet sich allerdings schon eine Substanz von der Formel des Dypnon-anils verzeichnet³⁾, welche von Henrich und Wirth⁴⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von Acetophenon und Anilin im Rohr auf 250—260° erhalten worden ist. Die Autoren sprechen aber selber nur davon, daß von den Möglichkeiten für die Konstitution dieser Substanz diese Formel zu berücksichtigen war. Der Körper kann aber kein Dypnon-anil sein, da er farblos ist, einen sehr hohen Schmelzpunkt (229°) zeigt und durch Schwefelsäure nicht verändert wird. Daß der oben genannte Körper Schmp. 98—99°, dagegen Dynon-anil ist, ergab sich durch die glatte Spaltung desselben bei Einwirkung verdünnter Mineralsäure in Dypnon und Anilin. Das Dypnon wurde durch Überführung in das Oxim (Schmp. 78°) und das Semicarbazon (Schmp. 151°) identifiziert. Weiterhin ließ sich das Dypnon-anil direkt aus Dypnon und Anilin in guter Ausbeute gewinnen, wenn man Anilin-zinkchlorid als Kondensationsmittel verwendete. Andre Kondensationsmittel bewirkten nur eine Selbstkondensation des Dypnons zum Triphenyl-benzol. Ganz analog wurde aus Dypnon und *p*-Toluidin Dypnon-tolil, $C_6H_5.C(CH_3):CH.C(C_6H_5):N.C_6H_4.CH_3$, Schmp. 110°, erhalten.

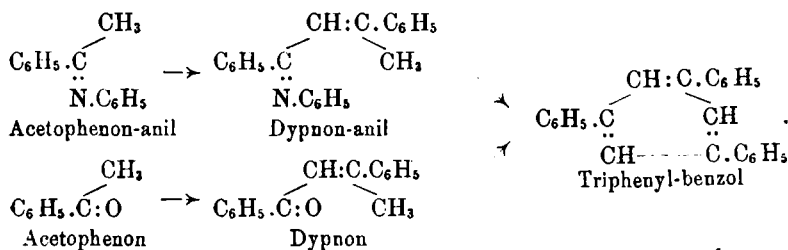
¹⁾ B. 43, 2476 [1910]; A. 388, 165 [1912].

²⁾ A. 319, 247 [1901].

³⁾ M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., Supplement III, 501. 3. Aufl., 4107.

⁴⁾ M. 25, 423 [1904].

Es wurde nun beobachtet, daß in den Fällen, wo Dypton-anil als Nebenprodukt bei der Acetophenon-anil-Darstellung auftrat, das als Katalysator benutzte Zinkchlorid-anilin einer minimalen, aber deutlichen Zersetzung anheimgefallen war. Es hatte sich etwas Zinkhydroxyd gebildet, was nur durch das bei der Reaktion entstehende Wasser verursacht sein konnte, und es mußte also auch dementsprechend eine geringe Menge salzsauren Anilins in der Reaktionsmasse vorhanden gewesen sein. Es war nun zu vermuten, daß letztere Substanz eigentlich die Bildung von Dypton-anil aus dem Acetophenon-anil verursacht hatte, was sich durch den Versuch bestätigte: Als 14 g Acetophenon-anil bei 160° 5 Minuten mit einer geringen Menge salzsauren Anilins (0.5 g) erhitzt wurden, war fast 60 % Dypton-anil entstanden unter Abspaltung von Anilin. Zinkchlorid-anilin hatte bei gleicher Versuchsanordnung keine Veränderung des Acetophenon-anils bewirkt. Läßt man die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Acetophenon-anil längere Zeit und bei etwas höherer Temperatur vor sich gehen, so erhält man kein Dypton-anil mehr, aber dafür über 50 % Triphenyl-benzol. Salzsaures Anilin bewirkt also katalytisch eine Autokondensation des Acetophenon-anils, welche der Autokondensation des Acetophenons völlig gleicht, nur daß Anilin statt Wasser austritt:



Die Autokondensation des Acetophenon-anils geht langsam schon bei Zimmertemperatur vor sich. Acetophenon-anil bildet frisch hergestellt¹⁾ Krystalle vom Schmp. 41°, zerfließt aber an der Luft bald zu einem gelbbraunen Öl. Wurde dieses Öl nach 3—4 Wochen fraktioniert, so zeigte sich, daß in wechselndem Maße eine teilweise Zersetzung (mitunter bis zu einem Drittel des Ausgangsmaterials) stattgefunden hatte in Dypton-anil und Anilin. Spuren von Salzsäuredämpfen in der Laboratoriumsluft mußten diese Zersetzung hervorgerufen haben, denn sorgfältig gereinigtes, unmittelbar nach der Destillation in Glasröhren eingeschmolzenes Acetophenon-anil hielt sich monatelang unverändert.

¹⁾ B. 43, 2478 [1910].

v. Miller und Plöchl¹⁾ haben schon früher beim Studium der Aldehyd-anile die Ansicht ausgesprochen, daß die Gruppe C:O in ihren Reaktionen der Gruppe C:N.C₆H₅ sehr ähnlich ist. Die Aldehyd-anile addieren Wasserstoff, Blausäure und Natriumbisulfit und zeigen Aldolkondensationen geradeso wie Aldehyde. Doch versagte die Benzoin-Kondensation mittels Cyankalium, und später zeigte Eibner²⁾, daß die Aldol-Kondensationsprodukte³⁾, z. B. beim Acetaldehyd-anil, nicht die vermeintliche Konstitution haben und betonte, daß man Vergleiche von Aldehyden mit Aldehyd-anilen nicht streng durchführen dürfe⁴⁾.

Die Analogie zwischen Anilen und Aldehyden resp. Ketonen geht aber meiner Meinung nach viel weiter, als es danach erscheinen möchte. Zunächst ist zu beachten, daß die von Eibner bewiesene Formel für das Aldolisierungsprodukt des Acetaldehyd-anils CH₃.CH(NH.C₆H₅).CH:CH.NH.C₆H₅, nichts weiter ist als die tautomere Form der früher gebrauchten Formel CH₃.CH(NH.C₆H₅).CH₂.CH:N.C₆H₅⁵⁾ (ganz analog der Gruppierung .CH:CH.OH und .CH₂.CH:O). Weiterhin ist auf die oben beschriebene Selbstkondensation des Acetophenon-anils, analog der des Acetophenons hinzuweisen. (Acetophenon kondensiert sich besonders leicht gerade unter dem Einfluß von Salzsäure). Die Anile zeigen ferner außer den von v. Miller und Plöchl genannten Additionsreaktionen noch die den Aldehyden und Ketonen ganz analoge Eigenschaft sich mit Phenylhydrazinen und Semicarbazid glatt in Phenylhydrazone und Semicarbazone umzusetzen unter Abspaltung von Anilin (siehe experimenteller Teil). Auch mit organischen Magnesium-Verbindungen reagieren die Anile in ganz analoger Weise⁶⁾. Schließlich findet sich die bei ungesättigten und höhermolekularen gesättigten Ketonen besonders ausgeprägte Eigenschaft, mit starken Säuren tieferfarbige labile Additionsprodukte zu geben, auch bei den Keton-anilen wieder. Gelbes Fluorenon-anil und hellgelbes Dypnon-anil bilden z. B. mit Chlorwasserstoff rote bzw. rötlichgelbe Additionsprodukte (Salze), die mit Wasser rasch wieder in Anil und Säure zerfallen. (Man kann also von Halochromie bei Anilen reden.) Beim Vergleich der Anile mit den Aldehyden und Ketonen ist nur in Betracht zu ziehen, daß keine verseifenden Reagenzien gebraucht wurden, d. h. keine solchen, die viel H- bzw. OH-Ionen enthalten. Beim stundenlangen Kochen

¹⁾ B. 29, 1465, 1729 [1896]

²⁾ A. 318, 58 [1901].

³⁾ Diese Substanzen spielen bekanntlich bei der Interpretation der Doebner-v. Millerschen Chinolin-Synthese eine große Rolle. B. 29, 59 [1896].

⁴⁾ A. 318, 72 [1901].

⁵⁾ B. 25, 2021 [1892].

⁶⁾ Busch, B. 37, 2691 [1904]; B. 38, 1761 [1905].

eines Anils mit einer wäßrig-alkoholischen Cyankaliumlösung¹⁾ kann man deshalb erwarten, daß statt des Benzoina anomale Produkte gebildet werden. Bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen läßt sich aber mit Cyankalium auch bei Anilen eine Benzoinkondensation erhalten, wie Schwab²⁾ beim Anil des Salicylaldehyds gezeigt hat. Aus allem diesem geht hervor, daß man die Anile geradezu als »Stickstoffaldehyde« bzw. »Stickstoffketone« ansprechen darf.

Experimentelles.

1. Dypnon-anil aus Acetophenon und Anilin. 30 g Acetophenon und 40 g Anilin wurden in einem Kölbchen auf dem Drahtnetz nach Zusatz von 1 g Zinkchlorid-anilin ³/₄ Stunden auf 180–190° (Thermometer in der Flüssigkeit) erhitzt. Zweckmäßig verbindet man den Kolben mit einem absteigenden Kühler, so daß das Wasser abdestilliert. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Chloroform aufgenommen, vom abgeschiedenen Zinksalz filtriert, das Chloroform verjagt und dann bis ca. 200° abdestilliert. Darauf wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 13 mm ging der Hauptanteil zwischen 170° und 180° über (24 g) und war Acetophenon-anil. Über 210° (–250°) geht ein gelbes, schweres Öl über, das allmählich erstarrt. Das Festwerden wird sehr beschleunigt, wenn man das Öl mit etwas leichtsiedendem Petroläther übergießt und kräftig mit dem Glasstabe durchrührt. Die gelben Krystalle (9 g) wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 98–99°.

0.1240 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.3950 g Sbst.: 16.5 ccm N (21.5°, 769 mm).

C₂₂H₁₉N. Ber. C 88.84, H 6.44, N 4.73.

Gef. » 88.14, 88.35, » 6.12, 6.41, » 4.84.

Das Dypnon-anil bildet hellgelbe, große, glasglänzende Prismen und krystallisiert besonders schön aus absolutem Äther oder Äther-Petroläthergemisch. Es ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Äther, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Petroläther. Gegen verdünnte Salzsäure zeigt es die charakteristische Anilreaktion: Es löst sich beim Erwärmen zunächst mit tiefgelber Farbe auf, sehr bald tritt aber Trübung ein, und es erfolgt Spaltung in Dypnon und Anilin unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung. Das Dypnon wurde charakterisiert durch Überführung in das Anti-oxim³⁾, Schmp. 78° (Mischprobe mit synthetischem Dypnon-oxim ergab Schmp. 78°) und in das Semicarbazon⁴⁾. Schmp. 151° (aus Benzol). Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, färbt sich das Dypnon-anil rötlich gelb und löst sich mit intensiv gelber Farbe auf. An der Luft ist die Substanz im Gegensatz zum Acetophenon-anil sehr gut haltbar.

2. Dypnon-anil aus Dypnon und Anilin. 20 g Dypnon, 30 g Anilin und 1 g Zinkchlorid-anilin wurden eine halbe Stunde auf 180–190° erhitzt. Auf-

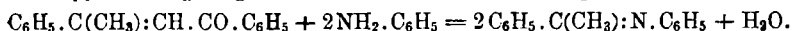
¹⁾ B. 29, 1729 [1896].

²⁾ B. 34, 840 [1901].

³⁾ Henrich und Wirth, M. 25, 435 [1904].

⁴⁾ Courtot, Bl. [3] 35, 356 [1906].

arbeitung der Reaktionsmasse wie bei 1. Bei der Vakuumdestillation (13 mm) ging ein großer Teil zwischen 170–180° über, krystallisierte bald und erwies sich als Acetophenon-anil (10 g). Die zweite größere Fraktion (12 g) siedete zwischen 225 und 250° (hauptsächlich 245–248°), erstarrte auf Zusatz von Ligroin bald, und lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 7.5 g reines Dypnon-anil, Schmp. 98–99°, welches sich vollkommen identisch mit dem bei 1) gewonnenen Präparat erwies. Das Auftreten von Acetophenon-anil zeigt, daß Dypnon außer mit der Carbonylgruppe auch mit der Kohlenstoffdoppelbindung reagiert hatte im Sinne der Gleichung:



Als statt des Zinkchlorid-anilins salzsaures Anilin als Kondensationsmittel verwendet wurde, indem 0.5 g des Salzes, 10 g Dypnon und 10 g Anilin dreiviertel Stunden auf 175° erhitzt wurden, wurden fast 3 g Triphenylbenzol (Schmp. 169–170°) neben viel schwarzen, pechartigen Substanzen erhalten. Dypnon-anil war nicht nachzuweisen.

3. Dypnon-*p*-tolil. 20 g Dypnon, 20 g *p*-Toluidin und 1 g Zinkchlorid-toluidin wurden eine halbe Stunde auf 180–190° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1). Bei der Vakuumdestillation ging der Hauptanteil zwischen 179 und 192° über und erwies sich als Acetophenon-tolil¹⁾. Die zweite größere Fraktion wurde zwischen 205 und 230° aufgefangen und bildete ein zähes, gelbes Öl, welches beim Digerieren mit Ligroin rasch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 6 g reines Dypnon-tolil gewonnen, Schmp. 110°, welches sich identisch erwies mit der schon früher²⁾ aus Acetophenon und *p*-Toluidin erhaltenen Substanz.

0.1640 g Sbst.: 0.5306 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 0.5360 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₂₃H₂₁N. Ber. C 88.69, H 6.80.
Gef. » 88.24, 88.06, » 6.79, 6.97.

Das Dypnon-tolil ist dem Dypnon-anil in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Das durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure erhaltene Keton gab ein Oxim, welches bei 78° schmolz.

4. Selbstkondensation des Acetophenon-anils. a) 14 g kryst. Acetophenon-anil wurden bei 160° (Thermometer in der Schmelze) mit 0.5 g salzsaurem Anilin 5 Minuten erhitzt, die Schmelze darauf sofort abgekühlt. Verarbeitung wie bei 1). Bei der Vakuumdestillation wurden erhalten 4.3 g Anilin, 1.5 g Acetophenon-anil und 5.3 g Dypnon-anil neben etwas pechartigen Substanzen (Kolbenrückstand). Von den 12.5 g in Reaktion getretenen Acetophenon-anil waren demnach 56% in Dypnon-anil übergegangen.

¹⁾ A. 388, 186 [1912]. Es gelang, das hier flüssig beschriebene Acetophenon-tolil durch Auflösen in wenig Alkohol und Abkühlen im Eis-Kochsalz-Gemisch in fester Form zu erhalten. Die Substanz bildet schöne, gelblich-weiße Nadeln, Schmp. 31°.

²⁾ A. 388, 186 [1912].

b) 19 g Acetophenon-anil wurden mit 1 g salzsaurem Anilin eine Stunde lang auf 200—210° erhitzt. Dabei fand gelindes Sieden statt und ein wenig Anilin destillierte ab. Verarbeitung wie bei 1). Bei der Vakuumdestillation (16 mm) traten nur zwei Fraktionen auf. Die erste 90—100° war Anilin (6 g), die zweite 230—270° wurde rasch fest, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 169—170°, und erwies sich nach Analyse, Krystallform und Löslichkeit als Triphenylbenzol. Erhalten wurden 5.5 g (Theorie 10 g).

0.1910 g Subst.: 0.6555 g CO₂, 0.1005 g H₂O.

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.08, H 5.92.

Gef. » 93.60, » 5.89.

5. Selbstkondensation des Dypnon-anils. 7.2 g Dypnon-anil wurden auf Zusatz von 0.5 g HCl-Anilin 1/2 Stunde auf 200—210° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrte Schmelze wurde mit warmer, 10-prozentiger Essigsäure ausgezogen, der Rückstand mit kaltem Eisessig digeriert, wodurch die braune, halbölige Masse fest und hell wurde. Nach dem Absaugen resultierten 2.7 g gelblich-weißer Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 169° schmolzen und sich als Triphenylbenzol erwiesen. ☞

6. Hydrazone aus Anilen. a) 5 g Acetophenon-anil wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 3 g Phenylhydrazin gelinde erwärmt. Beim Abkühlen krystallisierte sehr bald Acetophenon-phenylhydrazon in weißen Nadelchen aus, Schmp. 105°. Ausbeute 4 g (Theorie 5.4 g).

b) 5 g Benzophenon-anil wurden in 50 ccm Alkohol heiß gelöst und mit 2.5 g Phenylhydrazin versetzt. Beim Abkühlen krystallisierte Benzophenon-phenylhydrazon in derben, weißen Prismen aus, Schmp. 137°. Ausbeute 3.8 g (Theorie 5.3 g).

7. Semicarbazon aus Anil. 2.5 g Acetophenon-anil wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Kaliumacetat versetzt. Fast augenblicklich krystallisierte Acetophenon-semicarbazon¹⁾ in weißen Schüppchen, Schmp. 198° unter Zersetzung. Ausbeute 2.2 g (Theorie 2.3 g).

Leipzig. Chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1913.

¹⁾ Stobbe, A. 308, 123 [1899].