

358. G. Reddelien: Über die katalytische Wirkung von Halogenwasserstoffsäuren bei Kondensationen. I. Darstellung von Keton-anilen.

(Eingegangen am 7. August 1913.)

Aromatische Ketone und Amine lassen sich, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, durch Zinkchlorid bzw. katalytisch wirkendes Zinkaminchlorid zu den entsprechenden Schiffschen Basen kondensieren. Statt der Zinksalze lassen sich in vielen Fällen sehr gut kleine Mengen von Halogenwasserstoffsäuren verwenden. So kondensieren sich Benzophenon und Anilin bei ca. 170° auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure in wenigen Minuten zu Benzophenon-anil. Die Salzsäure vereinigt sich natürlich sofort mit dem Anilin zum salzsauren Salz und dieses Salz findet sich nach der Reaktion quantitativ und unverändert wieder vor. Man kann deshalb statt der freien Säure zur Kondensation ebensogut die entsprechenden halogenwasserstoffsäuren Amine verwenden²⁾. Die Reaktion ist den Kondensationen mittels Zinksalzen sehr ähnlich, aber nicht identisch mit ihnen. Denn sie verläuft sehr viel rascher, ist aber nicht so allgemein anwendbar. So geben Methylketone (z. B. Acetophenon) und α - β -ungesättigte Ketone (z. B. Dypnon) bei diesem Verfahren keine Anile, sondern werden anderweitig verändert³⁾, während dagegen der Gebrauch von Zinkchloridanilin zu den erwarteten Anilen führt. Praktisch liefert die Kondensation mittels Halogenwasserstoff infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit häufig bessere Ausbeuten. Die Aufarbeitung ist sehr viel einfacher, da die kleine Menge des gebildeten halogenwasserstoffsäuren Anilins in dem fast durchgängig gebrauchten Lösungs- und Krystallisationsmittel, dem Alkohol, leicht löslich ist. Durch Behandeln der Schmelze mit Alkohol fallen daher die Anile meistens gleich rein aus, während man nach dem Zinkchlorid-Verfahren erst das Zinksalz durch Ausfällen von Chloroform entfernen mußte. Die größere Reaktionsfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren macht aber nötig, die Reaktionstemperaturen genauer innezuhalten. Eine Überhitzung läßt häufig schwer zu trennende Nebenprodukte in größerer Menge entstehen. Da die Anile meist leicht oxydabel sind, empfiehlt es sich häufig während der Reaktion die Luft durch Kohlendioxyd zu verdrängen.

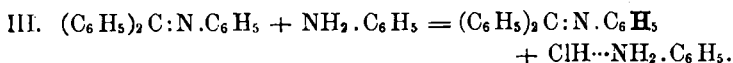
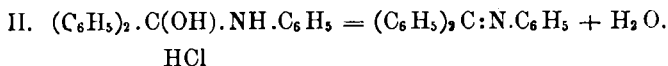
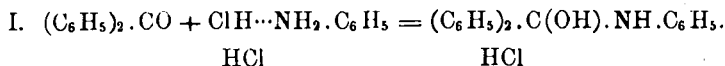
¹⁾ B. 42, 4759 [1909]; 43, 2476 [1910].

²⁾ Ein Beispiel dafür ist schon A. 388, 195 [1912] erwähnt.

³⁾ A. 388, 173 [1912] und voranstehende Abhandlung.

Der Reaktionsmechanismus ist sehr durchsichtig. Dimroth und Zöppritz¹⁾ haben nämlich gezeigt, daß Aldehyde und Aniline unter dem Einfluß konzentrierter Salzsäure rasch und leicht sich zu den salzsauren Salzen der Anil-hydrate $R \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, HCl vereinigen. Auch bei Ketonen läßt sich eine derartige Kondensation erwarten, z. B. aus Benzophenon und Anilin die Verbindung $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, welche von den genannten Autoren auf dem umgekehrten Wege, durch Behandeln des Benzophenon-anils mit konzentrierter Salzsäure, schon erhalten worden ist. Diese Verbindung verliert, wie Graebe²⁾ gezeigt hat, beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur Wasser und geht in das salzsaure Salz des Benzophenon-anils, $(C_6H_5)_2 \cdot C:N \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, über. Die basischen Eigenschaften des Benzophenon-anils sind sehr gering und weit schwächer als die des Anilins. Es muß also in der Reaktionsmasse das freie noch vorhandene Anilin dem Anil die Salzsäure entziehen und damit salzsaures Anilin bilden; dieses vereinigt sich wieder mit Benzophenon, und so wiederholt sich die Reaktion. In Formeln ausgedrückt:

HCl



Da danach die verschiedene Basenstärke des Anilins und des Benzophenon-anils für den katalytischen Verlauf der Reaktion maßgebend ist, muß, wenn sich hinreichend Benzophenonanil gebildet hat, ein Gleichgewicht eintreten, was sich auch experimentell bestätigt. Durch Vergrößerung der Anilinmenge läßt sich das Gleichgewicht zugunsten des Anils verschieben, die Ausbeute also erhöhen. Praktisch ist die Verwendung von sehr großem Überschuß von Amin nicht immer ratsam, weil die Anile dann häufig schlecht krystallisieren und weil das überschüssige Amin zu unangenehmer Harzbildung infolge Nebenreaktion (Oxydation) führen kann.

Die Keton-anile werden, wie fast alle Schiff'schen Basen, durch verdünnte Halogenwasserstoffsäuren unter Wasseraufnahme wieder in ihre Komponenten gespalten. Auch diese Reaktion ist katalytisch und erfolgt wie die meisten Verseifungsreaktionen wahrscheinlich proportional der Wasserstoffionen-Konzentration. Man gelangt dem-

¹⁾ B. 35, 984—992 [1902].

²⁾ B. 35, 2616 [1902].

nach zu folgendem bemerkenswerten Ergebnis, daß bei einer Reaktion ein und dieselbe Substanz in ganz verschiedenem Sinne katalytisch wirksam sein kann, je nachdem sie ionisiert ist oder nicht: die nicht dissoziierte Halogenwasserstoffsäure katalysiert den Kondensationsvorgang, die ionisierte dagegen den umgekehrten Prozeß, die Spaltung der Anile.

Experimentelles.

1. Benzophenon-anil. Die Kondensation zwischen Benzophenon und Anilin erfolgt bei Gegenwart einer kleinen Menge Halogenwasserstoffsäure so glatt, daß die Darstellung des Keton-anils auf diesem Wege sicher die einfachste aller bisher beschriebenen Methoden darstellt. Das gebildete Anil wurde quantitativ bestimmt, um den Einfluß der verschiedenen Katalysatoren und den Einfluß der Anilinmenge zu erkennen: 9.0 g Benzophenon (1 Mol.), 9.3 g Anilin (2 Mol.) und 0.5 g salzsaures Anilin wurden in einem Erlenmeyer- oder Fraktionier-Kölbchen auf dem Drahtnetz 15 Minuten in schwachem Sieden erhalten. (Dabei destilliert zu Anfang Wasserdampf unter starkem Prasseln in wenigen Minuten ab.) Die erkaltete, ölige Schmelze wurde mit 30–40 ccm Alkohol angerührt, worauf das Anil sehr bald rein gelb krystallinisch ausfällt, Schmp. 113°. Ausbeute 7.2 g. (Aus der Mutterlauge konnte durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure (10-prozentig) nur noch 0.1–0.2 g Anil isoliert werden.) Bei Verwendung von 0.7 g bromwasserstoffsäurem Anilin wurden 8.9 g Anil, bei 0.9 g jodwasserstoffsäurem Anilin 8.9 g Anil erhalten. In letzterem Falle färbt sich die Reaktionsmasse rasch tief dunkel infolge geringer Zersetzung des jodwasserstoffsäuren Salzes. Die ausgeschiedenen Anil-Krystalle sehen dunkelbraun aus, werden aber durch Waschen mit wenig Alkohol leicht rein erhalten. Bei Kondensation von 9 g Benzophenon (1 Mol.) und 0.5 g salzsaurem Anilin mit 4.7 g Anilin (1 Mol.) wurden nur 5.4 g Anil erhalten; wurden 90 g Anilin (ca. 20 Mol.) angewendet und die Reaktion so geleitet, daß die Hauptmenge des Anilins während der 15 Minuten zusammen mit dem Wasser abdestillierte, so resultierten 9.7 g (= 76 % der Theorie). Die Ausbeute steigt also bei größerer Anilinmenge. Statt der Anilinsalze lassen sich mit gleichem Erfolg die freien Halogenwasserstoffsäuren verwenden. Man setzt dem Keton-Anilin-Gemisch einfach einen Tropfen der wäßrigen, konzentrierten Halogenwasserstoffsäure zu.

0.1813 g Subst.: 0.5920 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

C₁₉H₁₅N. Ber. C 88.67, H 5.88.

Gef. » 89.05, » 6.10.

2. Benzophenon-*p*-tolil. 9 g Benzophenon und 11 g *p*-Toluidin wurden mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und dann ca. 20 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Da das Anil beim Digerieren der Reaktionsmasse mit Alkohol nicht krystallinisch zu erhalten ist, wurde in Chloroform gelöst, vom salzsauren Anilin abfiltriert und nach dem Verjagen des Chloroforms im Vakuum destilliert. Der über 225° bei 15 mm übergelende Anteil bildet ein klares, gelbes Öl, Ausbeute 10.2 g. Es gelang, die Substanz, welche

früher¹⁾ stets ölig erhalten worden war, durch langes Reiben an rauhem Glas krystallinisch zu bekommen. Einmal fest, läßt sich das Anil aus Alkohol umkrystallisieren, indem man bei gelindem Erwärmen löst und dann in eine Kältemischung stellt. Durch langsames Verdunsten von alkoholischen Lösungen erhält man zentimeterlange, dicke, prächtig glänzende Prismen, Schmp. 48°. Es bestätigte sich also die früher²⁾ ausgesprochene Vermutung, daß das ölige Tolil nur eine hartnäckig im unterkühltem Zustand verbleibende Flüssigkeit darstellt. Wie hartnäckig erhellt aus dem Umstand, daß ein drei Jahre lang aufgehobenes, reines Präparat (ca. 25 g), welches vielen Erschütterungen ausgesetzt war, immer ölig blieb, jetzt aber auf Zusatz eines Impfkristalles sehr rasch erstarrte.

0.1501 g Sbst.: 0.4860 g CO₂, 0.0859 g H₂O.

C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.52, H 6.32.

Gef. » 88.31, » 6.40.

3. Bis-diphenylmethylen-*p*-phenyldiamin³⁾. 9 g Benzophenon und 4 g *p*-Phenyldiamin wurden mit einem Tropfen Salzsäure versetzt und in einem schwachen, trocknen Kohlendioxidstrom 1 Stunde auf 180° erhitzt. Die braune Schmelze wurde in Alkohol gelöst. Beim Reiben mit dem Glasstab krystallisieren gelbe Blättchen, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Ausbeute 5 g.

0.1967 g Sbst.: 11.35 ccm N (20°, 752 mm). — 0.2060 g Sbst.: 11.95 ccm N (19°, 750 mm).

C₂₃H₂₄N₂. Ber. N 6.43. Gef. N 6.65, 6.69.

4. Benzophenon- α -naphthil. Diese Verbindung ist von Pauly⁴⁾ aus Benzophenonchlorid und α -Naphthylamin gewonnen worden. Weit bequemer läßt sie sich auf folgende Weise darstellen: 9 g Benzophenon und 14 g α -Naphthylamin mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, werden 20 Minuten auf 180° erhitzt und die erkaltete Schmelze mit 30–40 ccm Alkohol angerührt, worauf die Flüssigkeit sehr rasch zu einem Brei dunkelgelber Krystalle erstarrt. Ausbeute 10.1 g. Die Krystalle enthalten noch eine geringe Menge salzsauren Naphthylamins, werden aber durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein. Der Schmelzpunkt (von Pauly nicht angegeben) wurde zu 137.5° gefunden. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Substanz blutrot.

0.5682 g Sbst.: 23.8 ccm N (23°, 749 mm). — 0.5912 g Sbst.: 23.8 ccm N (25°, 750 mm).

C₂₃H₁₇N. Ber. N 4.56. Gef. N 4.39, 4.54.

5. Fluorenon-anil⁵⁾. 6 g Fluorenon, 6 g Anilin und ein Tropfen Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure wurden eine halbe Stunde im Kohlendi-

¹⁾ B. 42, 4760 [1909]; Pauly, A. 187, 214 [1877]. Inzwischen hat schon J. Moses die Substanz ebenfalls krystallinisch erhalten, s. J. Moses, Dissert., Heidelberg 1911.

²⁾ B. 42, 4761 [1909].

³⁾ B. 43, 2478 [1910].

⁴⁾ A. 187, 215 [1877].

⁵⁾ B. 43, 2479 [1910].

oxydstrom auf 160—165° erhitzt. Die Schmelze färbt sich häufig intensiv grün. Auf Zusatz von Alkohol nach dem Erkalten krystallisiert das Anil beim Reiben mit dem Glasstab langsam aus. Ausbeute 3.5 g. Die Krystalle sind meistens noch durch einen grünen Farbstoff verunreinigt. Man reinigt durch Vakuumdestillation im Anschütz-Kolben (Siedepunkt des Anils 250° bei 15 mm) oder durch Krystallisation aus Alkohol. Bei letzterem Verfahren darf die alkoholische Lösung nicht zu stark erhitzt werden, da das Anil, solange es noch unrein ist, dadurch zum Teil wieder in die Komponenten gespalten wird. Man löst am besten in mäßig warmem Alkohol und stellt in eine Kältemischung. Es resultieren goldgelbe Nadeln, Schmp. 88°. Bei der Darstellung des Anils ist eine höhere Temperatur wie angegeben zu vermeiden, da sonst reichlich grüne, harzige Nebenprodukte entstehen. Leitet man in die benzolische Lösung des Anils trocknen Chlorwasserstoff, so fällt rasch das salzsaure Salz in blutroten Nadelchen aus. Durch Wasser wird die Substanz rasch wieder in Anil und Salzsäure gespalten.

6. [α -Naphthyl-phenyl-keton]-anil. Dieses Anil ist von Busch und Falco¹⁾ aus Benzanilid-imidchlorid und Phenylmagnesiumbromid dargestellt worden. Man erhält es glatt auch aus α -Naphthyl-phenyl-keton und Anilin. 6 g Naphthyl-phenyl-keton²⁾ und 6 g Anilin wurden mit 0.5 g bromwasserstoffsäurem Anilin ca. 20 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt, die gelbe Schmelze mit 30 ccm Alkohol und etwas Chloroform versetzt und dann abdunsten lassen. Es bildeten sich große, hellgelbe, schiefe Würfel (3.5 g) neben etwas dunklem Öl. Durch Absaugen und Abpressen von letzterem getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden hellgelbe, schön ausgebildete, dicke, glänzende Platten erhalten, Schmp. 93—94°.

0.1161 g Sbst.: 0.3825 g CO₂, 0.0549 g H₂O.

C₂₃H₁₇N. Ber. C 89.86, H 5.58.

Gef. » 89.84, » 5.29.

¹⁾ B. 43, 2561 [1910].

²⁾ Das α -Naphthyl-phenyl-keton (Kollarits und Merz, B. 6, 541 [1873]) wurde hergestellt aus α -Naphthoesäure und Benzol. Die Naphthoesäure wurde nach v. Braun (B. 38, 180 [1905]) in das Chlorid übergeführt. Aus 50 g Naphthoesäure und 60 g Phosphorpentachlorid wurden 49 g Naphthoesäurechlorid erhalten, Sdp. 168° bei 10 mm. Das Chlorid wurde mit Benzol nach Friedel-Crafts kondensiert: 49 g Naphthoesäurechlorid und 36 g Benzol wurden mit 150 g Schwefelkohlenstoff gemischt und allmählich 36 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde analog wie bei der Darstellung des Benzophenons verarbeitet und das Keton durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute 42 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (90 %) wurden harte, weiße Würfel erhalten, Schmp. 75.5°.

0.1851 g Sbst.: 0.5979 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 0.5145 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

C₁₇H₁₂O. Ber. C 87.89, H 5.21.

Gef. » 88.09, 88.00, » 5.53, 5.42.

7. Benzil-dianil. Das Benzil-monoanil, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist leicht zu erhalten durch Erhitzen¹⁾ von Benzil und Anilin, mit besserer Ausbeute noch bei Zusatz von Zinkchloridanilin als Katalysator²⁾. Das Benzil-dianil³⁾ ist dagegen bisher weit schwieriger darzustellen gewesen und nur mit geringer Ausbeute. Leicht läßt sich die Verbindung erhalten nach folgendem Verfahren: 7 g Benzil und 10 g Anilin mit einem Tropfen Salzsäure versetzt wurden bei 160—170° im Kohlendioxidstrom eine Stunde erhitzt. Die braune, ölige Schmelze wurde mit Alkohol angerührt. Beim Reiben mit dem Glasstab krystallisiert eine reichliche Menge gelber Krystalle, welche durch etwas Monoanil verunreinigtes Dianil sind, 7 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem das Dianil weit schwerer löslich ist als das Monoanil, erhält man reines Benzildianil, Schmp. 142°. Wählt man die Kondensationstemperatur höher, als angegeben ist, so entstehen rote, ölige Nebenprodukte in mehr oder minder reichlicher Menge und beeinträchtigen die Ausbeute erheblich. Bei niedriger Temperatur wird hauptsächlich Benzil-monoanil gebildet.

0.1420 g Sbst.: 0.4532 g CO_2 , 0.0748 g H_2O . — 0.1533 g Sbst.: 0.5057 g CO_2 , 0.0811 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 86.62, H 5.60.

Gef. » 87.04, 86.75, » 5.89, 5.69.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1913.

359. E. Havas und R. Bernhard: Zur Frage der Konstitution des Safranins.

(Eingegangen am 14. August 1913.)

Durch die Entdeckung des Phenyl-phenazoniumchlorids¹⁾ und die daran anschließende Synthese²⁾ des Safranins konnte die Konstitution des letzteren als sichergestellt und die über diese Frage 25 Jahre geführte Diskussion als beendet betrachtet werden³⁾. Trotzdem wurde ein Jahrzehnt später die Frage nochmals aufgerollt, indem Barbier und Sisley auf Grund ihrer Untersuchungen⁴⁾ zu dem Ergebnis gelangten, daß das Phenosafranin kein einheitlicher Körper ist, und daß außer dem symmetrisch konstituierten (I) Safranin auch noch ein asym-

¹⁾ Voigt, J. pr. [2] 34, 1 [1886]; Baudrowsky, M. 9, 685 [1888].

²⁾ A. 388, 184 [1912].

³⁾ Siegfeld, B. 25, 2601 [1892]; Lachowicz, M. 14, 279 [1893].

⁴⁾ Kehrman, B. 29, 316 [1896].

⁵⁾ Kehrman, B. 30, 1565, 2624 [1897].

⁶⁾ Nietzki, B. 29, 2771 [1896].

⁷⁾ A. ch. [8] 13, 96; C. 1908, I, 965.