

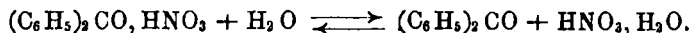
## 183. G. Reddellien:

## Ein Beitrag zur Frage nach der sterischen Hinderung.

(Eingegangen am 14. August 1915.)

Kürzlich habe ich bei einer Besprechung der Konstitution des Benzols<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß Schlüsse von der Reaktionsgeschwindigkeit auf die chemische Affinität eines Stoffes nur mit größter Vorsicht gezogen werden dürfen, und hatte dargetan, daß bei Einhaltung dieser Vorsicht alle chemischen Reaktionen des Benzols zugunsten der Kekulé-Thieleschen Formel sprechen. Es kam mir nun darauf an, an einem Beispiel experimentell festzulegen, daß die Affinität einander ähnlicher Verbindungen gegenüber einem zweiten Stoff gleich sein kann, die Reaktionsgeschwindigkeit mit diesem Stoff dagegen enorm verschieden. Aus dem Erscheinungsgebiet der sterischen Hinderung<sup>2)</sup> ließ sich ein solcher Fall dartun. Es wurde die Reaktion von Benzophenon, *p*-Tolyl-phenyl-keton, *o*-Tolyl-phenyl-keton und Mesityl-phenyl-keton mit Salpetersäure und weiterhin die Reaktion der genannten Ketone mit Anilin, ferner des Benzophenons mit *o*-Toluidin und Mesidin untersucht.

Die erwähnten aromatischen Ketone geben beim Digerieren mit Salpetersäure 1.40 wohl charakterisierte Additionsverbindungen: Benzophenon-nitrat,  $(C_6H_5)_2CO, HNO_3$ , Schmp. 30–31°<sup>3)</sup>, *p*-Tolyl-phenyl-keton nitrat,  $CH_3.C_6H_4(C_6H_5)CO, HNO_3$ , gelbliche, fast weiße Nadeln, Schmp. 13°, *o*-Tolyl-phenyl-keton-nitrat,  $CH_3.C_6H_4(C_6H_5)CO, HNO_3$ , hellgelbes Öl, Mesityl-phenyl-keton-nitrat,  $(CH_3)_3C_6H_2(C_6H_5)CO, HNO_3$ , gelbes Öl. Über Salpetersäure 1.40 (und im Dunkeln) sind diese Verbindungen viele Tage lang unverändert haltbar, während sie für sich allein sich rasch zersetzen, indem sie in Salpetersäure und Keton zerfallen. Durch Wasser werden die Ketonnitrate in Keton und Säure gespalten. Wendet man als Hydrolysisierungsmittel verdünnte, wäßrige Salpetersäure an, so erfolgt die Spaltung nur zu einem bestimmten Betrag und es stellt sich ein Gleichgewicht ein nach der Gleichung<sup>4)</sup>:



Dieses Gleichgewicht läßt sich bequem durch Titration ermitteln. Das Keton und das Ketonnitrat lösen sich nämlich sehr leicht in einander, sind aber beide in Salpetersäure nahezu unlöslich. Beim Ver-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 91, 225 [1915].

<sup>2)</sup> Eine gute Literatur-Übersicht über dies Gebiet findet sich bei Gertrud Woker, »die Katalyse«, I, 490 ff., Stuttgart 1910.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 91, 236 [1915]; K. H. Meyer, B. 43, 157 [1910].

<sup>4)</sup> Vergl. J. pr. [2] 91, 215 [1915].

mischen des Ketons mit der Salpetersäure bilden sich daher alsbald zwei scharf getrennte Flüssigkeitsschichten, deren untere fast reine Salpetersäure, deren obere die Keton-Ketonnitrat-Lösung darstellt. Von der oberen Flüssigkeit wurde ein Teil vorsichtig abpipettiert, gewogen und der Gehalt an Salpetersäure bestimmt. Es wurden drei Salpetersäuren verschiedener Konzentration ( $d_{15} = 1.400, 1.362$  und  $1.326$ ) angewendet, mit äquimolekularen Mengen Keton digeriert und unter zeitweisem kräftigen Schütteln 8–10 Tage im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen (s. Experimentellen Teil). Folgende Tabelle enthält die Resultate der Bestimmungen:

Tabelle 1.

Salpetersäure $d_{15}$ . . . .	Gefundene Procente $\text{HNO}_3$			Procente Ketonnitrat		
	1.400	1.362	1.326	1.400	1.362	1.326
1. Benzophenon . . . .	26.07	20.31	16.33	101.4	79.0	63.5
2. <i>p</i> -Tolylphenylketon . .	24.66	19.72	16.13	101.4	81.1	66.3
3. <i>o</i> -Tolylphenylketon . .	24.54	18.07	13.99	100.9	74.3	57.5
4. Mesitylphenylketon . .	21.85	16.54	12.81	99.6	75.4	58.3

Man sieht, daß der Betrag der Hydrolyse bei den vier Ketonnitratn für dieselbe Salpetersäure ziemlich gleich ist. Die Zahlen sind recht gut reproduzierbar. (Für *o*-Tolyl-phenyl-keton und Salpetersäure 1.326 wurden z. B. in drei gesonderten Versuchen folgende Werte erhalten: 13.96, 13.77, 13.99 % Salpetersäure entsprechend 57.4, 56.6, 57.5 % Ketonnitrat.) Aus der Tabelle geht ferner hervor, daß bei Anwendung von Salpetersäure 1.400 die oben schwimmende Ölschicht aus reinem Ketonnitrat besteht. Daß es sich dabei nicht um eine Lösung von Salpetersäure im Keton handelt, sondern um eine wirkliche chemische Verbindung, geht aus der Tatsache hervor, daß beim Abkühlen diese Öle zum Teil zu schön krystallisierenden, mit charakteristischem Schmelzpunkt versehenen Substanzen erstarren.

Um die Umkehrbarkeit der Reaktion zu demonstrieren, wurden 0.5–0.7 g der reinen Ketonnitrate in 10 ccm Salpetersäure 1.326 eingetragen, kräftig geschüttelt und nach 8 Tagen der Salpetersäuregehalt der oberen Flüssigkeitsschicht bestimmt:

Tabelle 2.

	Benzophenon	<i>p</i> -Tolylphenylketon	<i>o</i> -Tolylphenylketon	Mesitylphenylketon
Gefundene Procente $\text{HNO}_3$	17.22	17.25	14.68	13.01
Procente Ketonnitrat . .	67.0	70.9	60.3	59.3

Daß die Zahlenwerte hier höher ausfallen, hat seine Ursache darin, daß im ersten Fall, beim Behandeln des Ketons mit Salpetersäure durch die Nitratbildung die Konzentration der Salpetersäure etwas vermindert wird, und daß hier umgekehrt beim Behandeln des Ketonnitrates mit Salpetersäure durch die Aufspaltung des Nitrates die Konzentration der Salpetersäure etwas vergrößert wird. Berücksichtigt man dieses, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den in der Tabelle 1 unter Salpetersäure 1.326 stehenden Werten.

Die hier mitgeteilten Gleichgewichtswerte sind nun ein Maß für die Affinität der vier Ketone zur Salpetersäure und es zeigt sich also, daß die Affinität ziemlich gleich ist. In gar keinem Verhältnis hierzu steht nun die Geschwindigkeit der Nitratbildung. Wurden Benzophenon, *p*- und *o*-Tolylphenylketon einmal mit Salpetersäure 1.40 durchgeschüttelt und dann ruhig stehen gelassen, so war die Nitratbildung in 1–3 Stunden vollendet. Beim Mesitylphenylketon war dagegen bei gleicher Behandlung die Bildung des Nitrates erst in 5 Wochen vollständig, wie folgende Zahlen beweisen: Procente Salpetersäure wurden gefunden nach 2 Wochen 20.08, nach 3 Wochen 20.70, nach 5 Wochen 21.80, entsprechend den Prozenten Ketonnitrat 91.5, 94.3 und 99.3. Bei kräftigem andauernden Schütteln verläuft die Nitratbildung wesentlich schneller, weil offenbar die Diffusionsgeschwindigkeit bei der öligen Beschaffenheit der Ketone von großem Einfluß ist. Immerhin vollzieht sich die Nitratbildung beim Mesitylphenylketon auch dann erst in 24–48 Stunden, während sie bei den anderen Ketonen schon in einer halben Stunde beendet ist. Auch die Aufspaltung von Mesitylphenylketon-nitrat verläuft wesentlich langsamer als bei den anderen Ketonnitraten. Selbst verdünnte Natronlauge spaltet das (in Chloroform gelöste) Mesitylphenylketon-nitrat erst in einigen Minuten, während die anderen Ketonnitraten unter diesen Bedingungen sofort zerlegt werden.

Es wurde nun weiterhin die Reaktion der vier Ketone auf aromatische Amine beim Erhitzen auf 200° untersucht. Es wurden dabei neben Benzophenonanil und *o*-Tolylphenylketon-anil folgende noch unbekannte Anile erhalten: *p*-Tolylphenylketon-anil,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , gelbes Öl, Sdp.<sub>13</sub> 233°, Benzophenon-*o*-tolil,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , gelbe Nadeln, Schmp. 50–51°, Benzophenon-mesil,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot 2.4.6$ , dunkelgelbe Platten, Schmp. 68°. Da die Ketone für sich allein mit den Aminen nur wenig reagieren, wurde als Katalysator eine kleine, aber entsprechende Menge bromwasserstoffsäuren Amins nach einer von mir kürzlich beschriebenen Methode<sup>1)</sup> zugesetzt und die Produkte entsprechend verarbeitet. Die

<sup>1)</sup> B. 46, 2718 [1913].

Anilbildung ist nie vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht<sup>1)</sup>, welches aber, wie sich zeigte, nach einer halben Stunde bei 200° praktisch erreicht ist. Es ergaben sich folgende Ausbeuten:

Tabelle 3.

	nach 10 Min.	nach 30 Min.	nach 45 Min.
	%	%	%
1. Benzophenon-anil . . . . .	60	70	71
2. <i>p</i> -Tolylphenylketon-anil . . . . .	57	66	—
3. <i>o</i> -Tolylphenylketon-anil . . . . .	41	69	69
4. Benzophenon- <i>o</i> -tolil . . . . .	—	63	—
5. Benzophenon-mesil . . . . .	—	56	64

Aus Mesitylphenylketon und Anilin konnte kein Anil erhalten werden<sup>2)</sup>. Zwar bildete sich bei halbstündigem Erhitzen auf 200° eine Spur Wasser, doch wurden beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse nur die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

Die Tabelle 3 zeigt, daß die Kondensation der Ketone und Amine annähernd zu demselben Gleichgewicht führt, die Geschwindigkeit der Anilbildung ist aber verschieden und zwar üben die *ortho*-ständigen Methylgruppen einen verzögernden Einfluß aus.

Sehr viel deutlicher zeigt sich diese Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei dem umgekehrten Vorgang der Hydrolyse der Anile. Zu diesem Zweck wurden äquimolekulare alkoholische Lösungen bei Zimmertemperatur mit der gleichen Menge  $\frac{1}{10}$ *n*-alkoholischer Salzsäure versetzt. Die Anile sind farbige Substanzen, ihre Spaltungsprodukte farblos. Zudem bilden die Anile mit Säuren infolge Halochromiewirkung tieffarbige Additionsverbindungen<sup>3)</sup>, so daß beim Zufügen der Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Anile tief-farbige (goldgelbe bis orangefarbige) Lösungen entstehen, welche alsbald verblassen und schließlich ganz farblos werden. Die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung wurde nun bestimmt:

Tabelle 4.

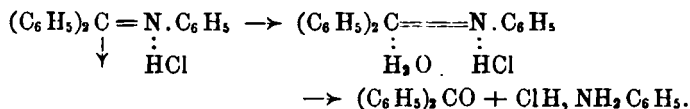
	Entfärbung nach
1. Benzophenon-anil . . . . .	30—35 Sekunden
2. Benzophenon- <i>o</i> -tolil . . . . .	4½— 5 Minuten
3. Benzophenon- <i>m</i> -tolil <sup>4)</sup> . . . . .	35—40 Sekunden
4. Benzophenon- <i>p</i> -tolil <sup>5)</sup> . . . . .	50—60 „
5. <i>p</i> -Tolylphenylketon-anil . . . . .	50—60 „
6. <i>o</i> -Tolylphenylketon-anil . . . . .	19—20 Minuten
7. Benzophenon-mesil . . . . .	10½—11 Stunden

<sup>1)</sup> B. 46, 2719 [1913].      <sup>2)</sup> Vergl. Hantzsch, B. 23, 2772 [1890].

<sup>3)</sup> B. 47, 1355 [1914].      <sup>4)</sup> B. 42, 4761 [1909].      <sup>5)</sup> B. 46, 2720 [1913].

Wiederholte Versuche zeigten, daß die mitgeteilten Zahlen sehr gut reduzierbar sind. Der große Einfluß der *ortho*-Substitution ist aus ihnen deutlich erkennbar und es ergibt sich, daß die Verseifungsreaktion bei Verbindungen, die sich bezüglich ihrer Affinität sehr ähnlich erwiesen, Unterschiede bezüglich ihrer Geschwindigkeit von 30 Sekunden bis 11 Stunden aufweist.

Bemerkenswert ist der sehr viel größere Einfluß des *ortho*-ständigen Methyls im Phenyl des Benzophenons als im Phenyl des Amins. Das nicht isolierte Mesitylphenylketonanil müßte nach Analogieschluß erst in einigen Tagen zu verseifen sein. Dies Phänomen stimmt vortrefflich mit der Pfeifferschen Halochromie-Theorie<sup>1)</sup> zusammen. Nach dieser Theorie erfolgt nämlich die Addition von Wasser bei der Verseifung nicht am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff der C:N-Bindung<sup>2)</sup>, wodurch sich der stärkere Einfluß des *ortho*-ständigen Methyls im Phenyl des Benzophenons ohne weiteres erklärt:



Ich glaube, in dieser Arbeit nachgewiesen zu haben, daß bei einer Gruppe von Substanzen von ziemlich gleicher Affinität gegen verschiedene Reagenzien enorm verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten können. Nun sind die Fälle von sterischer Hinderung als extreme Fälle bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeitsunterschiede aufzufassen. Kleinere, aber deutliche Affinitätsunterschiede, wie sie z. B. *p*- und *o*-Tolylphenylketon aufweisen (s. Tabelle 1 und 2) bleiben deshalb ohne Wirkung. Bei anderen Verbindungen werden derartige Affinitätsunterschiede die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich auch beeinflussen. Zum Rückschluß auf die Konstitution einer Verbindung wird aber demnach die Reaktionsgeschwindigkeit erst recht nicht geeignet sein, da wir solche Affinitätsunterschiede in der gewöhnlichen Valenzverteilung der organischen Formeln gar nicht zum Ausdruck bringen können.

Schließlich möchte es auffällig erscheinen, daß das Mesitylphenylketon einerseits mit Salpetersäure ein Additionsprodukt gibt, andererseits mit Aminen kaum merklich reagiert. Nach der Auffassung von Victor Meyer und Sudborough<sup>3)</sup> müßte man an eine »raumschaffende« Wirkung des Salpetersäure-Moleküls denken, analog dem Silberatom bei der Mesitylencarbonsäure. Ich halte jedoch solche Vor-

<sup>1)</sup> A. 376, 285 [1910]; 383, 92 [1911].

<sup>2)</sup> A. 376, 295 [1910]; B. 47, 1357 [1914].

<sup>3)</sup> R. 27, 1586 [1894].

stellungen für unnötig<sup>1)</sup>. Es genügt meines Erachtens, einfach darauf hinzuweisen, daß die Affinität (wahrscheinlich auch der chemische Widerstand) bei so verschiedenen Reaktionen, wie Salzbildung, Anlagerung, Esterifikation, Anilbildung, ganz verschiedener Größenordnung ist und demgemäß auch die Reaktionsgeschwindigkeiten (absolut genommen) ganz verschiedener Größenordnung sein werden. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeitsunterschiede brauchen sich deshalb nicht zu ändern, nur daß bei schneller verlaufenden Reaktionen die Unterschiede naturgemäß kaum erkennbar sind, bei langsamen dagegen stark ins Auge fallen.

## Experimentelles.

### I. Ketonnitrate.

1. Benzophenon-nitrat, Schmp. 30—31°<sup>2)</sup>.
2. *p*-Tolyl-phenyl-keton-nitrat. Etwa 2 g *p*-Tolylphenylketon, Schmp. 59—60°, dargestellt nach dem Verfahren von Elbs<sup>3)</sup>, wurden mit ca. 7 ccm farbloser Salpetersäure 1.40 bei Zimmertemperatur digeriert. Die Krystalle zerflossen rasch zu einem hellgelben Öl. In einer Kältemischung erstarrte das Öl zu einem fast weißen, leicht gelblichen Krystallkuchen, der aus feinen, ineinander gewachsenen Nadelchen bestand und auf einer gekühlten Filterplatte sich über Glaswolle absaugen ließ. Schmelzpunkt bei eingetauchtem Thermometer +13°. An der Luft stößt die Substanz Dämpfe von Salpetersäure aus, durch Wasser und Alkohol wird sie sofort in Keton und Säure gespalten. In Chloroform löst sich das Nitrat leicht mit hellgelber Farbe auf. Die Analyse wurde hier wie in allen folgenden Fällen so ausgeführt, daß die in einem verschlossenen Gläschen gewogene Substanz mit einigen Tropfen Chloroform und überschüssiger  $\frac{1}{10}N$ -Natronlauge versetzt wurde und sodann mit  $\frac{1}{10}N$ -Salzsäure zurücktitriert wurde.

0.7725 g Subst. (fest): 30.05 ccm  $\frac{1}{10}N$ -NaOH. — 0.5318 g Subst. (flüssig): 20.36 ccm  $\frac{1}{10}N$ -NaOH.

$C_{14}H_{12}O$ ,  $HNO_3$ . Ber.  $HNO_3$  24.32. Gef.  $HNO_3$  24.52, 24.13.

3. *o*-Tolyl-phenyl-keton-nitrat. Das erforderliche *o*-Tolylphenylketon wurde aus *o*-Tolylsäurechlorid und Benzol hergestellt. Das *o*-Tolylsäurechlorid haben Klages und Lickroth<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Tolylsäure in Chloroformlösung und durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf *o*-Tolylsäureanhydrid hergestellt. Bequemer und mit viel besserer Ausbeute läßt sich das Chlorid

<sup>1)</sup> Vergl. auch Wegscheider, B. 28, 2535 [1895] und das Referat von Bredig, Ph. Ch. 21, 153 [1896].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 91, 236 [1915].      <sup>3)</sup> J. pr. [2] 35, 466 [1887].

<sup>4)</sup> B. 32, 1561 [1899].

folgendermaßen gewinnen: 50 g trockne *o*-Toluylsäure wurden mit 90 g Phosphorpentachlorid gemengt und vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Reaktion unter Verflüssigung und geringer Salzsäureentwicklung eintrat; sodann wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die hellgelbe Flüssigkeit ließ sich dann bei Anwendung eines Claisen-Kolbens (Glaswolle im Ansatzrohr) und eines Drahtnetzes sehr glatt in einen bei 110–130° siedenden Anteil ( $\text{POCl}_3$ ) und in einen bei 202–209° siedenden Teil zerlegen. Der zweite Teil ergab bei der Rektifikation 52 g *o*-Toluylsäurechlorid, Sdp. 206–208° (phosphorfrei). Das *o*-Tolylphenylketon<sup>1)</sup> wurde nach der für die Darstellung des Benzophenons üblichen Methode<sup>2)</sup> aus 50 g *o*-Toluylsäurechlorid, 75 ccm Schwefelkohlenstoff, 50 g Benzol und 50 g Aluminiumchlorid in 75 ccm Schwefelkohlenstoff hergestellt. Ausbeute 44 g, Sdp. 295–296°.

Beim Digerieren des *o*-Tolylphenylketons (2 g) mit Salpetersäure 1.40 färbt sich das Öl sofort gelb, erstarrt aber selbst beim Abkühlen auf –30° nicht. Das nach 2 Stunden abgehobene Öl gab folgende Zahlen:

0.5083 g Subst.: 19.56 ccm  $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Ber.  $\text{HNO}_3$  24.32. Gef.  $\text{HNO}_3$  24.23.

Die Eigenschaften des *o*-Tolylphenylketon-nitrates sind sonst die gleichen wie des *p*-Tolylphenylketonnitrats.

4. Mesitylphenylketon-nitrat. Etwa 2 g Mesitylphenylketon<sup>3)</sup>, Sdp.<sub>13</sub> 179°, wurden (flüssig) mit Salpetersäure 1.40 digeriert. Dabei färbte sich das Öl bald aber nicht sofort orange gelb. Es dauerte erst einige Stunden, ehe das überstehende Öl klar wurde. Eine abgehobene Probe gab dann viel zu niedrige Zahlen. Bei ruhigem Stehenlassen (im Dunkeln) wurden erst nach 5 Wochen stimmende Zahlenwerte erhalten. Bei andauerndem heftigem Schütteln war das Ergebnis der Analyse schon nach ca. 36 Stunden befriedigend. Bei starkem Abkühlen wurde das ölige Nitrat sehr zähe, schließlich glasartig, ohne aber zu krystallisieren. Bei der Titration wurde bemerkt, daß das Nitrat die Salpetersäure nicht sofort abgibt (Entfärbung des Phenolphthaleins erst nach 1–2 Minuten).

0.4080 g Subst. (nach 2 Wochen): 13.00 ccm  $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ . — 0.3714 g Subst. (nach 3 Wochen): 12.20 ccm  $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ . — 0.3403 g Subst. (nach 3 Wochen): 11.18 ccm  $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ . — 0.3411 g Subst. (nach 5 Wochen): 11.80 ccm  $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ . — 0.7851 g Subst. (nach 24 Stunden, stark geschüttelt): 26.00 ccm  $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ . — 0.6073 g Subst. (nach ca. 36 Stunden, stark geschüttelt): 21.06 ccm  $\frac{1}{10}n\text{-NaOH}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ .

Ber.  $\text{HNO}_3$  21.95. Gef.  $\text{HNO}_3$  20.08, 20.70, 20.70, 21.80, 20.87, 21.85.

<sup>1)</sup> B. 24, 2805 [1891].

<sup>2)</sup> Vergl. Henle, Anleit. f. d. org. präp. Praktikum, 148, Leipzig 1910.

<sup>3)</sup> Elbs, J. pr. [2] 35, 485 [1887].

5. Hydrolyse der Ketonnitrate. 1.8 g Benzophenon, je 2.0 g *p*- und *o*-Tolylphenylketon und 2.2 g Mesitylphenylketon wurden je mit 6.5 ccm Salpetersäure  $d_{15} 1.400$ ,  $d_{15} 1.362$  (aus 100 ccm Salpetersäure  $1.400 + 18$  ccm Wasser hergestellt) und  $d_{15} 1.326$  (aus 100 ccm Salpetersäure  $1.400 + 36$  ccm Wasser) durchgerührt und im Dunkeln in Reagenzrohren bei Zimmertemperatur unter zeitweisem kräftigem Schütteln 8–10 Tage stehen gelassen. Erst wenn die obenstehende Ölschicht vollständig klar war, wurde ein Teil abpipettiert und analysiert.

	HNO <sub>3</sub> 1.400			HNO <sub>3</sub> 1.362		
	angew. Substanz	ccm $\frac{1}{10} n\text{-NaOH}$	% HNO <sub>3</sub>	angew. Substanz	ccm $\frac{1}{10} n\text{-NaOH}$	% HNO <sub>3</sub>
1. Benzophenon . . .	0.8885	36.75	26.07	0.7174	23.12	20.31
2. <i>p</i> -Tolylphenylketon	0.4949	19.37	24.66	0.8042	25.15	19.72
3. <i>o</i> -Tolylphenylketon	0.6143	23.92	24.54	0.3537	10.14	18.07
4. Mesitylphenylketon	0.5010	17.87	21.85	0.4770	12.52	16.54

	HNO <sub>3</sub> 1.326			Ketonnitrate + 10 ccm HNO <sub>3</sub> 1.326		
	angew. Substanz	ccm $\frac{1}{10} n\text{-NaOH}$	% HNO <sub>3</sub>	angew. Substanz	ccm $\frac{1}{10} n\text{-NaOH}$	% HNO <sub>3</sub>
1. Benzophenon .	0.6698	17.34	16.33	0.3392	9.27	17.22
	0.8837	23.10	16.47			
2. <i>p</i> -Tolylphenylketon	0.8584	21.97	16.13	0.5037	13.79	17.25
	0.4569	11.92	16.44			
3. <i>o</i> -Tolylphenylketon	0.4771	10.59	13.99	0.5961	13.88	14.67
	0.7115	15.55	13.77			
	0.5622	12.45	13.96			
4. Mesitylphenylketon	0.4700	9.55	12.81	0.5208	10.75	13.01
	0.4510	9.45	13.21			
	0.3994	8.08	12.75			

## II. Keton-anile.

Die Anile wurden nach dem kürzlich von mir angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> hergestellt.

1. Benzophenon-anil. Aus 9.1 g Benzophenon (1 Mol), 9.3 g Anilin (2 Mol) und 0.5 g bromwasserstoffsäurem Anilin wurden durch Erhitzen auf 200° (Metallbad, CO<sub>2</sub>-Atmosphäre) gewonnen nach 10 Minuten 7.7 g Benzophenon-anil = 60 %, nach 30 Minuten 9.0 g = 70 %, nach 45 Minuten 9.1 g = 71 % Ausbeute.

<sup>1)</sup> B. 46, 2718 [1913].



2. *p*-Tolyl-phenyl-ke-ton-anil. 9.8 g *p*-Tolylphenylketon, 9.3 g Anilin und 0.5 g bromwasserstoffsaurer Anilin wurden 30 Minuten auf 200° (CO<sub>2</sub>-Atmosphäre) erhitzt. Unter lebhafter Reaktion entwich Wasserdampf. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit dem doppelten Volumen Benzol versetzt, nach einigen Stunden das ausgefallene bromwasserstoffsaurer Anilin abfiltriert, das Benzol verjagt, dann bis 200° abdestilliert, der Rückstand darauf im Vakuum fraktioniert. Bei 13 mm ging das Anil zwischen 220—223° als schweres hellgelbes Öl über. Ausbeute 8.8 g = 66 %. Nach 10 Minuten langem Erhitzen 7.7 g = 57 %.

0.2748 g Subst.: 0.8903 g CO<sub>2</sub>, 0.1557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.51, H 6.32.

Gef. » 86.36, » 6.34.

Das *p*-Tolylphenylketon-anil wurde nicht in krystallinischer Form erhalten, sondern nur als gelbes, sehr dickflüssiges Öl, Sdp.<sub>13</sub> 233°, Sdp.<sub>16</sub> 238°. Schon bei -10° ist das Öl glasartig und fest, ohne krystallinische Struktur. Auch eine andere Aufarbeitung der Reaktionsmasse (statt mit Benzol wurde die Schmelze mit Wasser und Äther durchgeschüttelt, der Äther abgehoben, mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, getrocknet und abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert) gab nur öliges Anil. Auch die sorgfältige Fraktionierung einer größeren Menge des Anils (26 g) im Vakuum führte keine Krystallisation herbei. Das Anil zeigt also ein ähnliches Verhalten wie das Benzophenon-*p*-tolil<sup>1)</sup> und ist daher wie dieses nur als eine hartnäckig im unterkühlten Zustand verharrende Flüssigkeit anzusprechen, die durch irgend einen zufälligen Anlaß schließlich doch krystallisiert.

Das Anil ist in Alkohol und Petroläther schwer löslich, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform. Durch verdünnte Salzsäure wird es schon bei Zimmertemperatur unter Entfärbung rasch in die Komponenten gespalten.

3. *o*-Tolyl-phenyl-ke-ton-anil. Das Anil ist schon von Graebe<sup>2)</sup> durch 5—6-stündiges Erhitzen der Komponenten auf 200° hergestellt. Schneller und mit besserer Ausbeute gelingt die Darstellung folgendermaßen: 9.8 g Keton, 9.3 g Anilin und 0.5 g bromwasserstoffsaurer Anilin wurden 30 Minuten auf 200° erhitzt (CO<sub>2</sub>-Atmosphäre). Da das Anil im Gegensatz zum *p*-Tolylphenylketon-anil außerordentlich krystallisationsfähig ist, braucht man die Schmelze nur mit dem doppelten Volumen Alkohol anzurühren, worauf das Anil rasch in hellgelben, prächtigen Prismen ausfällt, Schmp. 104° (Graebe 104.5°). Ausbeute mit Einschluß der Krystallisation der Mutterlauge nach 30 Minuten langem Erhitzen 9.4 g = 69 %, nach 10 Minuten 5.6 g = 41 %, nach 45 Minuten 9.4 g = 69 %.

<sup>1)</sup> B. 46, 2721 [1913].

<sup>2)</sup> B. 32, 1687 [1899].

4. Benzophenon-*o*-tolil. 9.1 g Benzophenon, 10.7 g *o*-Toluidin und 0.5 g bromwasserstoffsäures *o*-Toluidin wurden 30 Minuten auf 200° erhitzt (CO<sub>2</sub>-Atmosphäre). Die Schmelze wurde mit Benzol versetzt und wie bei II, 2. verarbeitet. Bei der Vakuumdestillation ging bei 15 mm die Hauptmenge zwischen 210° und 228° als goldgelbes Öl über. Dieses wurde in wenig Alkohol gelöst und auf -25° abgekühlt, worauf nach einigen Stunden Krystallisation in Form gelber Warzen eintrat. Ausbeute 8.5 g = 63 %.

0.2227 g Sbst.: 0.7209 g CO<sub>2</sub>, 0.1244 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.51, H 6.32.

Gef. » 88.29, » 6.25.

Das Benzophenon-*o*-tolil bildet rosettenförmig verwachsene, intensiv gelbe Nadelchen, Schmp. 50—51°. Eigenschaften, Löslichkeiten und Spaltbarkeit sind denen des *p*-Tolylphenylketon-anils analog.

5. Benzophenon-mesil. Um zunächst über die Reaktionsfähigkeit des Mesidins bei der Anil-Kondensation einen Einblick zu gewinnen, wurden Vorversuche durch Kondensation mit Benzaldehyd gemacht. Es zeigte sich, daß die Reaktion schon bei Zimmertemperatur leicht stattfindet, wenn auch erheblich langsamer, als bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Anilin. 2.1 g Benzaldehyd (1 Mol) und 2.7 g Mesidin (1 Mol) wurden vermischt. Nach kurzer Zeit trat Trübung unter geringer Erwärmung ein. Es wurde nun noch 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann bei Atmosphärendruck destilliert. Bei 326—328° ging ein gelbes Öl über, welches in der Kältemischung erstarrte. Durch Lösen in wenig Alkohol und Abkühlen auf -20° entstanden zentimeterlange, breite und derbe, schwach gelbliche Prismen, Schmp. 43°. Auch durch Erhitzen in alkoholischer Lösung ist das Benzaldehyd-mesil (Benzal-mesidin), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, erhältlich. Durch halbstündiges Erhitzen von 4.7 g Benzaldehyd und 6.0 g Mesidin in 30 ccm Alkohol wurden nach Einstellen in eine Kältemischung 7 g des Anils gewonnen = 71 % Ausbeute. Durch verdünnte Salzsäure wird das Anil schon bei Zimmertemperatur spielend unter Farbaufhellung zerlegt.

0.1810 g Sbst.: 0.5716 g CO<sub>2</sub>, 0.1226 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 86.04, H 7.68.

Gef. » 86.13, » 7.58.

Das Benzophenon-mesil wurde aus 9.1 g Benzophenon, 13.5 g Mesidin, 0.6 g bromwasserstoffsäurem Mesidin durch halbstündiges Erhitzen auf 200° (CO<sub>2</sub>-Atmosphäre) gewonnen. Die Reaktionsmasse wurde mit Benzol versetzt und wie bei II, 2. verarbeitet. Bei der Vakuumdestillation ging das Mesil als sehr zähes, rotgelbes Öl zwischen 225—239° bei 15 mm über und erstarrte beim Reiben mit dem Glasstab in einigen Stunden. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten tiefgelbe Kryställchen, Schmp. 68°, aus verdunstendem Alkohol schieden sich millimetergroße, prächtig ausgebildete, rhombische

Platten ab. Ausbeute nach 30 Minuten 8.4 g = 56 %, nach 45 Minuten 9.6 g = 64 %. Eine bessere Ausbeute erzielt man, wenn man statt auf 200° zu erhitzen, die Reaktionsmasse 30 Minuten in schwachem Sieden (ca. 250°) erhält. Ausbeute 10.3 g = 69 %.

0.1378 g Sbst.: 0.4480 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O. — 0.1823 g Sbst.: 0.5875 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 88.24, H 7.08.

Gef. » 88.67, 87.89, » 7.18, 7.07.

Das Mesil ist schwer löslich in Petroläther, leichter in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Äther und Benzol. Durch Säuren wird es nur außerordentlich schwer in seine Komponenten gespalten. Etwa 0.3 g wurden durch siedende starke Salzsäure (d = 1.13) erst nach 12 Stunden unter völliger Entfärbung zerlegt. Verdünnte Salzsäure ist bei Zimmertemperatur ohne merkliche Einwirkung.

6. Mesityl-phenyl-keton und Anilin. 11 g Mesitylphenylketon, 9.3 g Anilin und 0.5 g bromwasserstoffsäures Anilin wurden 30 Minuten im CO<sub>2</sub>-Strom auf 200° erhitzt. Nur eine minimale Wasserbildung war zu erkennen. Beim Aufarbeiten der Schmelze mit Benzol nach II, 2. wurden bei der Vakuumdestillation nur 2 Fraktionen erhalten: 110—120° Anilin (9 g) und 193—195° Mesitylphenylketon (9.2 g) bei 25 mm.

7. Spaltung der Ketonanile. Zur vergleichenden Messung der Spaltungsgeschwindigkeit der Anile wurden je 5 ccm einer  $\frac{1}{50}$  n-absolut alkoholischen Lösung der Anile mit 5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-alkoholischer Salzsäure (10 ccm  $\frac{1}{1}$  n-wäßrige Salzsäure mit absolutem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt) vermischt. Es erwies sich nötig, daß sowohl die Anillösung wie die alkoholische Salzsäure frisch sein muß. Bei älteren Anillösungen tritt vermutlich infolge Oxydation keine völlige Entfärbung ein. Die Versuche wurden in Reagensrohren bei Zimmertemperatur ausgeführt. Der Zeitpunkt der Entfärbung ließ sich recht genau durch Vergleich mit einer schon entfärbten Lösung bestimmen.

Hier sei bemerkt, daß die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> angeführte große Differenz in den Spaltungsgeschwindigkeiten von  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-keton-anil und Benzophenon- $\alpha$ -naphthil auch mit auf sterische Hinderung wird zurückgeführt werden müssen, da der Naphthalinring ja die Funktion eines ortho-ständigen Methyls ausüben kann.

Der Albrechtstiftung in Leipzig, welche mir Mittel zur Ausführung der Arbeit zur Verfügung stellte, danke ich auch an dieser Stelle herzlichst.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, August 1915.

<sup>1)</sup> B. 47, 1364 [1914].