

Melasse-Gärung:

Diese Proben entstammen einem Gärbottich aus dem Betriebe der Spiritusfabrik Brosche (Prag):

nach Stunden	in % des Zuckers		
	Alkohol	Aldehyd	Glycerin J. W.
20	32.2	0.17	5.0
26	43.1	0.13	6.25
41	46.6	0.02	6.35

Zu bemerken ist, daß die Jodidwerte der Melasse-Gärung um ca. 1% zu vermindern sind, da die Melasse, analog wie sonst für Glycerin-Bestimmungen vorgereinigt, selbst bereits eine Menge Jodsilber liefert, die unter Berücksichtigung der Einmischverhältnisse etwa 1% Glycerin vortäuscht.

Es scheint also auch bei der normalen Gärung in der mittleren Stufe ein Maximum an Aldehyd vorhanden zu sein, ähnlich wie es Neuberg und Hirsch¹⁾ für Gärungen unter Zusatz von Bicarbonat feststellten.

46. G. Reddellien: Über Kondensationsprodukte von Benzylamin mit aromatischen Ketonen.

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

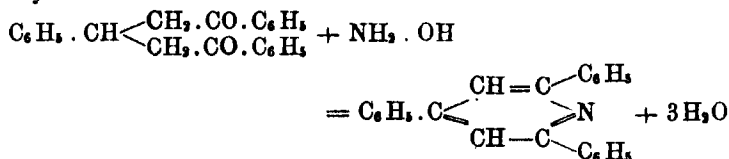
Benzophenon und Anilin lassen sich leicht zu Benzophenon-anil kondensieren, wie ich gezeigt habe²⁾, wenn man der Schmelze ein wenig katalytisch wirkende Halogenwasserstoffsäure hinzufügt. Es wurde nun versucht, statt des Anilins Benzylamin zur Reaktion zu bringen. Hantzsch und Hornbostel³⁾ fanden, daß Benzophenon mit Benzylamin auch bei erhöhter Temperatur fast nicht reagiert, sie verwendeten deshalb das Dichlorid des Benzophenons. Die Kondensation des Benzophenons mit Benzylamin läßt sich jedoch sehr leicht bewerkstelligen, wenn man wieder der auf 180° erhitzten Schmelze ein wenig Halogenwasserstoffsäure hinzufügt. Auch Chlorzink und Chlorzink-amminsalze wirken ebenso. Das entstandene Produkt Benzophenon-benzylimid, $(C_6H_5)_2C:N.CH_2.C_6H_5$, Schmp. 61°, erwies sich identisch mit dem Produkt von Hantzsch und Hornbostel.

¹⁾ Bio. Z. 96, 184 [1919].

²⁾ B. 46, 2718 [1913].

³⁾ B. 30, 3006 [1897].

Es wurde nun versucht, Acetophenon in analoger Weise mit Benzylamin zu kondensieren. Hantzsch und Hornbostel¹⁾ hatten schon gefunden, daß man das Acetophenon-benzylimid, $(C_6H_5)(CH_2)C:N.CH_2.C_6H_5$, durch stundenlanges Kochen der Komponenten erhalten kann, daß das Produkt aber stets von einem nicht krystallisierbaren Öl begleitet ist. Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens (s. experimentellen Teil) ließ sich das Imid aber leicht rein gewinnen. Wurde nun aber dem Reaktionsgemisch ein wenig Chlorzink-amminsalz oder ein wenig Halogenwasserstoffsäure zugefügt, verlief die Reaktion sehr rasch, doch wurde keine Spur des Imids, sondern ein ganz anderer Körper, Schmp. 135°, erhalten. Die neue Substanz erwies sich als eine tertiäre Base, deren basische Eigenschaften jedoch äußerst gering waren. Das salzsaure Salz spaltet schon mit Wasser, sogar schon in feuchter Luft den Chlorwasserstoff wieder ab. Das mehrfach aus Alkohol umkrystallisierte, konstant schmelzende Präparat gab jedoch keine übereinstimmenden Analysenwerte. Erst nachdem die Substanz aus konz. Salzsäure umkrystallisiert und das salzsaure Salz durch Ammoniak zerlegt war, wurden stimmende Werte für eine Verbindung $C_{21}H_{17}N$ erhalten. Die Substanz erwies sich als identisch mit 2.4.6-Triphenyl-pyridin, welches Wislicenus und Newmann²⁾ aus Benzal-diacetophenon und Hydroxylamin:



erhalten haben. Zwar betonen die genannten Autoren, daß die Substanz aus heißer Salzsäure sich beim Erkalten unverändert, »also nicht mit Chlorwasserstoff verbunden«, wieder abscheidet und gaben den Schmelzpunkt zu 137.5° an. Bei der Wiederholung ihrer Versuche fand ich indes stets Schmp. 135–136°, ferner beim Abscheiden aus heißer konz. Salzsäure die Bildung eines salzsauren Salzes, beim Aukrystallisierenlassen aus weniger konz. HCl die Entstehung eines stark hydrolysierten Salzes, schon fast reiner Base, so daß sich der Widerspruch leicht aufklärt, zumal die Konzentration der Salzsäure nicht angegeben ist. Die übrigen Eigenschaften, blaue Fluorescenz der Schwefelsäure-Lösung, Löslichkeit, Krystallform erwiesen sich vollständig gleich. Ein Gemisch beider Körper erlitt keine Schmelzpunktsdepression, so daß ich an der Identität der Substanzen nicht zweifle.

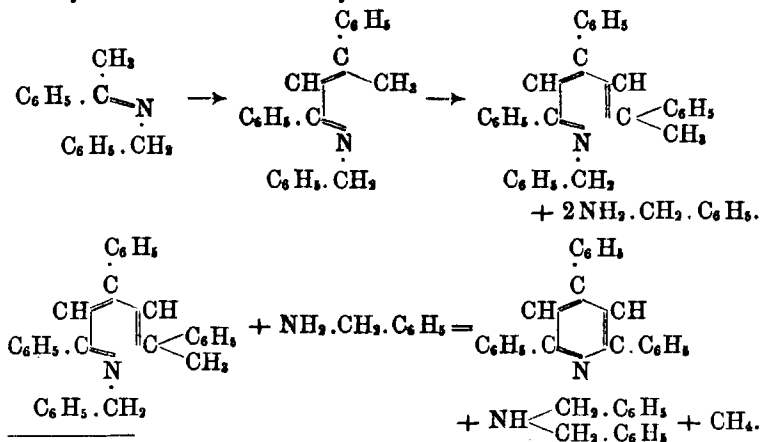
¹⁾ B. 30, 3007 [1897].

²⁾ A. 802, 240 [1898].

In der Literatur ist noch ein zweites Triphenyl-pyridin¹⁾ beschrieben.

Diese Substanz ist von Engler und Heine²⁾ und später von Riehm³⁾ erhalten worden durch Erhitzen von Acetophenon und Ammoniak bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd und zuerst Acetophenonin genannt, dann von Riehm in der Zusammenfassung seiner Arbeit ohne nähere Begründung als Triphenyl-pyridin angesprochen worden. Thomae⁴⁾ hat dieselbe Substanz bei der Destillation von Acetophenon-Ammoniak erhalten. Auch diese Substanz erwies sich als identisch mit dem von Wislicenus und Newmann und dem von mir erhaltenen Triphenyl-pyridin. Zwar beschreibt Thomae, daß sein Produkt sich am Licht rötlich färbte und daher im Dunkeln verarbeitet werden mußte, und eine rötliche Verunreinigung erwähnen auch Wislicenus und Newmann. Diese Verunreinigung tritt aber nur auf, solange aus Alkohol umkrystallisiert wird. In konz. Schwefelsäure lösen sich solche Produkte mehr oder wenig gelb bis rot und zeigen die Reaktion auf ungesättigte Ketone⁵⁾. Krystallisiert man jedoch aus konz. Salzsäure um, so werden die anscheinend hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen vollständig beseitigt. Es resultieren weiße, lichtbeständige Nadeln, die sich in Schwefelsäure farblos mit blauer Fluorescenz lösen, Schmp. 135—136°. Ein Gemisch aller drei Triphenyl-pyridine erleidet keine Schmelzpunktsdepression, so daß das »Acetophenonin« demnach ebenfalls 2.4.6-Triphenyl-pyridin ist.

Die Entstehung des Triphenyl-pyridins aus Acetophenon-benzylimid ist durch Zusammentritt dreier Moleküle unter Austritt von Benzylamin bzw. Dibenzylamin und Methan zu erklären:



¹⁾ M. Richter, Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen, 3. Aufl., 4196.

²⁾ B. 6, 639 [1873].

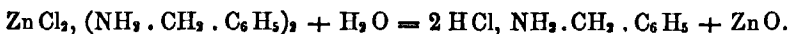
³⁾ A. 238, 27 [1887].

⁴⁾ Ar. 244, 650 [1906].

⁵⁾ B. 45, 2904 [1912].

Daß sich bei ähnlichen Kondensationsreaktionen Methan abgespalten, hat Riehm¹⁾ gezeigt. Die Bildung von Dibenzylamin wurde tatsächlich nachgewiesen. Erhitzt man nämlich reines Acetophenonbenzylimid mit ein wenig salzsaurem Benzylamin auf ca. 200°, so beginnt eine stürmische Gasentwicklung; es entsteht Benzylamin und eine bei ca. 210,15° siedende Base, die durch die Benzoylverbindung, Schmp. 112—113°, als Dibenzylamin charakterisiert wurde.

Es ist bemerkenswert, daß bei der ganz ähnlichen Selbstkondensation des Acetophenon-anils²⁾ als Hauptprodukt Triphenylbenzol und nicht Triphenylpyridin gebildet wird. Ein weiterer Unterschied zwischen Acetophenon-anil und Acetophenonbenzylimid besteht darin, daß ersteres beim Erhitzen mit Zinkchlorid-amminsalz nicht verändert wird³⁾, letzteres dagegen ebenfalls in Triphenylpyridin übergeht. Die Erklärung hierfür liegt in der größeren Basizität des Benzylamins, welches das Zinksalz bei höherer Temperatur rasch nach folgender Gleichung zersetzt:



In der Tat wurde Zinkoxyd stets in der Reaktionsmasse gefunden.

Versuche.

1. Benzophenonbenzylimid.

Je 5 g Benzophenon und Benzylamin und 2 Tropfen verdünnte Bromwasserstoffsäure werden in einem Anschütz-Kolben auf 180° erhitzt. Die anfangs stürmische Reaktion läßt bald nach. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. wird der Kolben evakuiert, wobei das überschüssige Benzylamin abdestilliert. Der erkaltete ölige, meist farblose Rückstand, aus dem das Benzylamin-Hydrobromid teilweise auskrystallisiert, wird mit Alkohol angerührt und das Lösungsmittel fast völlig verdunsten lassen. Dabei setzt sich das Benzophenonbenzylimid in weißen Rosetten ab. Schmp. 60—61° (Hantzsch und Hornbostel³⁾: 64°). Ausbeute 5 g.

0.1498 g Sbst.: 0.5448 g CO₂, 0.0857 g H₂O.

C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.52, H 6.32.

Gef. • 88.40, • 6.40.

Das Benzophenonbenzylimid wird durch verdünnte Mineralsäuren in der Kälte langsam, rasch bei schwachem Erhitzen in die Komponenten gespalten. Es löst sich in kaltem Alkohol nur wenig, leicht in heißem, doch läßt es sich durch Abkühlen der heißen Lösung nur

¹⁾ A. 238, 5 [1887].

²⁾ B. 46, 2713 [1913].

³⁾ B. 30, 3006 [1897].

schlecht umkrystallisieren, da sich die Substanz nur sehr langsam und in dicken, fest an der Glaswand haftenden Krusten absetzt. Das Umkrystallisieren gelingt jedoch leicht aus verdunstenden Lösungen. In konz. Schwefelsäure löst sich das Imid farblos.

2. Acetophenon-benzylimid.

Die Darstellung geschah etwas anders, als wie sie Hantzsch und Hornbostel angegeben haben: 17 g Acetophenon und 15 g Benzylamin wurden 3 Stdn. in gelindem Sieden erhalten, die erkaltete Schmelze mit geglühter Pottasche getrocknet, filtriert und dann das überschüssige Acetophenon und Benzylamin (ca. 8 g) durch Erhitzen im Vakuum (13 mm) bis auf 150° abdestilliert. Das gelbe, rückständige Öl krystallisiert beim Einstellen in eine starkwirkende Kältemischung (Eis-Chlorcalcium-Hydrat) vollständig. Die Krystalle werden in auf 50° erwärmtem, 90-proz. Alkohol gelöst und wieder in eine Kältemischung gestellt, worauf sehr rasch eine prächtige Krystallisation glasheller Nadeln von rhombischem Querschnitt erfolgt, Schmp. 44.5° (Hantzsch und Hornbostel 43—44°) Ausbeute 12—14 g. Die oben angegebene Trocknung mit Pottasche kann auch unterbleiben, indem man Acetophenon und Benzylamin in einem Anschütz-Kolben kocht und nach 3 Stdn. vorsichtig evakuiert, wodurch Wasser und unverbrauchte Substanz entfernt wird, doch ist die Ausbeute dann meist nicht so gut.

3. 2.4.6-Triphenyl-pyridin.

a) 17 g Acetophenon, 15 g Benzylamin und einige Körnchen Zinkchlorid-Benzylamin oder Zinkchlorid-Ammoniak, $\text{Zn Cl}_2(\text{NH}_3)_2$, werden auf 180° erhitzt. Die Reaktion ist in einer halben Stunde beendet. Im Vakuum (13 mm) wird nun das unverbrauchte Acetophenon und Benzylamin bis 120° abdestilliert. Der Rückstand ist ein goldgelbes Öl, welches beim Anrühren mit Alkohol sehr bald krystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig werden weiße, kleine, verfilzte Nadelchen erhalten, Schmp. 135—136° Ausbeute 2 g, ein großer Teil bleibt ölig.

b) 17 g Acetophenon, 15 g Benzylamin und einige Tropfen Bromwasserstoffsäure wurden auf 180° erhitzt. Die Reaktion ist anfangs stürmisch. Nach einer halben Stunde wurde wie bei 3a verarbeitet Ausbeute 3 g, Schmp. 135—136°. 23 g Acetophenon und 20 g Benzylamin und einige Tropfen Bromwasserstoffsäure wurden $\frac{1}{4}$ Stdn. in einem Claisen-Kolben auf 180° erhitzt, danach ohne weiteres die Schmelze im Vakuum bei 15 mm fraktioniert. Zwischen 270° und 295 gingen 14.5 g eines sehr zähen, gelben Öles über, aus welchem durch

Behandeln mit Alkohol sich 6 g Triphenyl-pyridin isolieren ließen. Ausbeute 30 % der Theorie. Das Produkt wurde nun mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte aber trotz konstanten Schmelzpunktes (135—136°) bei der Verbrennung keine übereinstimmenden Zahlen (C 91.10, 90.94, 90.79, 90.57; H 5.46, 5.98, 6.26, 6.36). In konz. Schwefelsäure löste sich die Substanz mit schwacher Gelbfärbung. Erst nach dem Umkrystallisieren aus konz. Salzsäure und Zerlegen des salzsauren Salzes mit verdünntem Ammoniak wurde ein Produkt erhalten, welches sich in Schwefelsäure farblos mit blauer Fluoreszenz löste und nachfolgende Analysenwerte ergab:

0.1306 g Sbst.: 0.4315 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.5028 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.5548 g Sbst.: 21.6 ccm N (10°, 762 mm).

C₂₃H₁₇N. Ber. C 89.87, H 5.58, N 4.55.

Gef. • 90.11, 90.04, • 5.67, 5.53, • 4.67.

c) 10 g Acetophenon-benzylimid wurden auf 180° erhitzt und mit 0.5 g salzsaurem Benzylamin versetzt. Nach einiger Zeit geriet die Schmelze ins Sieden, und es destillierten einige Tropfen Benzylamin ab. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 15 mm ging zunächst bis 150° ein farbloses Öl über (ca. 2 g), welches sich als Benzylamin erwies (Schmelzpunkt der Benzoylverbindung¹⁾ 106°). Dann folgte zwischen 180° und 210° ein schwach gelbes Öl (0.8 g), welches mit rauchender Salzsäure und Alkohol bald zu weißen Krystallen eines Chlorhydrats erstarrte. Hieraus wurde bei der Benzoylierung ein Öl gewonnen, das allmählich fest wurde und aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisierte, Schmp. 112—113°. Die Verbindung erwies sich als völlig identisch mit einem zum Vergleich hergestellten Produkt²⁾ aus Dibenzylamin und Benzoylchlorid. In der zweiten Fraktion war also Dibenzylamin enthalten. Die Hauptfraktion (6 g) ging als dickes, gelbes Öl zwischen 280° und 300° über. Bei der Behandlung mit Alkohol konnten hieraus 1.8 g Triphenyl-pyridin isoliert werden.

4) Triphenyl-pyridin-Hydrochlorid.

Triphenyl-pyridin, dargestellt aus Benzal-diacetophenon und salzsaurem Hydroxylamin, löst sich beim Erwärmen in konz. Salzsäure auf (0.5 g in ca. 30 ccm Säure). Beim Abkühlen krystallisieren weiße Nadeln, die in dem von mir beschriebenen Apparat³⁾ unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt wurden. Nach 24-stündigem Trocknen in

¹⁾ Beckmann, B. 23, 3332 [1890].

²⁾ Franzen, B. 42, 2466 [1909].

³⁾ Ch. Z. 41, 580 [1917].

einem mit Schwefelsäure und Kalistücken beschickten Exsiccator wurde die Verbindung nach Zugabe von Wasser und einigen Tropfen Chloroform mit Natronlauge titriert.

0.3008 g Sbst.: 8.91 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2666 g Sbst.: 7.70 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{23}H_{17}N.HCl$. Ber. HCl 10.61. Gef. HCl 10.80, 10.53.

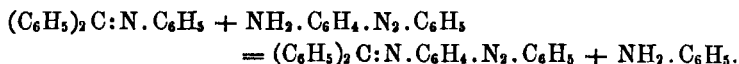
Bei längerem Stehen verliert das Salz allmählich Chlorwasserstoff. (Nach 3 Tagen HCl 9.74, nach 1 Woche 4.3). In Alkohol löst sich das Salz sehr leicht und mit blauer Fluorescenz, während das freie Triphenyl-pyridin in Alkohol schwer löslich ist und seine Lösungen nicht fluorescieren. Auch in konz. Schwefelsäure löst sich das Salz rasch mit starker Fluorescenz unter Chlorwasserstoff-Entwicklung.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1919.

46. G. Reddellien: Über Kondensationsprodukte von *p*-Amino-azobenzol mit Ketonen und Aldehyden.

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

Kondensationsprodukte von Ketonen mit *p*-Amino-azobenzol sind bisher nicht bekannt. Erhitzt man Benzophenon mit Amino-azobenzol auf höhere Temperatur, so tritt kaum Reaktion ein, auch nicht bei Zugabe von Bromwasserstoffsäure. Wendet man jedoch statt des Benzophenons das leicht erhältliche Benzophenon-anil¹⁾ an, so verläuft die Reaktion sehr glatt, besonders wenn man etwas bromwasserstoffsaures Amino-azobenzol hinzugibt. Man muß nur dafür sorgen, daß das entsprechende Anilin leicht abdestilliert, was durch Arbeiten im Vakuum bei 180° leicht erreicht wird:



Die entstehende Verbindung, das [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol, Schmp. 123°, ist eine prächtig krystallisierende, orangegelbe Substanz von starkem Dichroismus. Ganz analog wurde aus Fluoren-anil das [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol [(Fluorenyliden-*p*-amino]-azobenzol) gewonnen, Schmp. 141—142°, orangefarbene Nadeln, ebenfalls stark dichroitisch.

Von Interesse war die Salzbildung dieser Substanzen. Das [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ enthält kein bewegliches Wasserstoffatom. Eine Umlagerung wie beim

¹⁾ B. 46, 2718 [1913].