

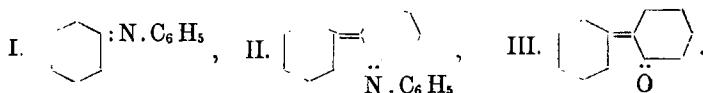
47. G. Reddelien und O. Meyn: Über Kondensationsprodukte zwischen Anilin und hydro-aromatischen Ketonen.
(Studien über Zinkchlorid als Kondensationsmittel, V.)

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ hat der eine von uns auf die eigenartige Wirkungsweise des Zinkchlorid-Anilins, $ZnCl_2 \cdot (NH_2 \cdot C_6H_5)_2$ als Kondensationsmittel zwischen Ketonen und Aminen hingewiesen. Es erwies sich als besonders und mitunter sogar allein geeignet bei enolisierbaren Ketonen vom Typus $.CO \cdot CH_2$. (z. B. Acetophenon) oder bei ungesättigten Ketonen vom Typus $>C:C \cdot CO$. (z. B. Benzal-aceton, Dypnon), weil die meisten anderen Kondensationsmittel durch Veranlassung von Nebenreaktionen versagen. Wir haben uns deshalb zur Aufgabe gesetzt, eine Reihe von hydro-aromatischen Ketonen, die zum gekennzeichneten Typus gehören, auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Hilfe dieses neuen Kondensationsmittels zu untersuchen.

Kondensationsprodukte von hydro-aromatischen Ketonen mit Anilin und Anilin-Derivaten nach Art der Schiffsschen Basen, d. h. also hydro-aromatische Keton-anile, sind unseres Wissens bisher überhaupt nicht bekannt, was wohl sicher auf das Fehlen einer geeigneten Darstellungsmethode zurückzuführen ist. Mit Hilfe von Zinkchlorid-Anilin als Katalysator gelang es uns nun in einfacher Weise, zu den gewünschten Substanzen zu gelangen.

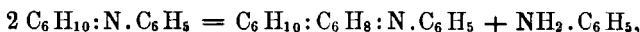
So liefert das *cyclo*-Hexanon, 20 Minuten mit Anilin und ein wenig Zinkchlorid-Anilin auf 155° erhitzt, das *cyclo*-Hexanon-anil, hellgelbes Öl, Sdp₁₉. 140°, Formel I.



Wurden andere Kondensationsmittel benutzt, z. B. salzaures Anilin, so trat weitgehende Selbstkondensation unter starker Verharzung und Bildung von sehr hochsiedenden, nicht einheitlichen und daher nicht identifizierbaren Produkten ein. Das *cyclo*-Hexanon-anil ist eine sehr reaktionsfähige Substanz. Durch Autokondensation geht es unter Abspaltung von Anilin leicht in eine neue Substanz C₁₈H₂₃N über, die als [*cyclo*-Hexyliden-2-*cyclo*-hexanon]-anil (Formel II) angesprochen werden muß. Denn sie liefert beim Erhitzen mit ver-

¹⁾ B. 43, 2476 [1910]; A. 388, 165 [1912]; B. 46, 2712 [1913]; 47, 1364 [1914].

dünnten Säuren unter Abspaltung von Anilin ein öliges Keton (Formel III), welches identisch ist mit dem *cyclo*-Hexyliden-2-*cyclo*-hexanon von Wallach¹⁾ und Mannich²⁾. Man kann das [*cyclo*-Hexyliden-*cyclo*-hexanon]-anil als Hauptprodukt neben dem *cyclo*-Hexanon-anil erhalten, wenn man die Reaktion zwischen *cyclo*-Hexanon, Anilin und Zinkchlorid-Anilin längere Zeit ($\frac{3}{4}$ Stdn.) bei höherer Temperatur (ca. 180°) sich abspielen läßt. Ferner bildet es sich auch, wenn man reines *cyclo*-Hexanon-anil mit ein wenig salzaurem Anilin sehr kurze Zeit (5 Minuten) auf 200° erhitzt:

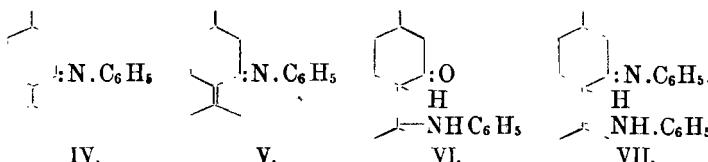


ein Vorgang, der vollkommen analog dem Übergang des Acetophenon-anils in Dypnon-anil³⁾ ist:



Auch das [*cyclo*-Hexyliden-*cyclo*-hexanon]-anil erleidet bei höherer Temperatur eine noch weiter gehende Selbstkondensation, indem sich unter Anilin-Abspaltung ein weiteres Anil bildet, vielleicht $\text{C}_{18}\text{H}_{26}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, seine Konstitution ist aber noch unsicher.

Ganz analog wie das *cyclo*-Hexanon liefert auch das Menthon mit Anilin unter dem Einfluß von Zinkchlorid-Anilin das Menthon-anil (Formel IV), gelbliches Öl, $\text{Sdp}_{12.} 159-160^\circ$, mit *p*-Toluidin das



Menthon-*p*-toluil, gelbliches Öl, $\text{Sdp}_{16.} 178^\circ$, mit *p*-Anisidin das Menthon-*p*-anisil, weiße Krystalle, Schmp. 61.5°. Alle diese Verbindungen sind an der Luft nicht lange haltbar, sondern oxydieren sich unter Dunkelfärbung. Andere Kondensationsmittel als Zinkchlorid-Anilin, z. B. salzaures Anilin, führen nur zu verharzten, dunkelbraunen Ölen.

Von den ungesättigten hydro-aromatischen Ketonen wurden Pulegon, Dihydro-carvon und Carvon auf ihr Verhalten gegen Zinkchlorid-Anilin und Anilin geprüft.

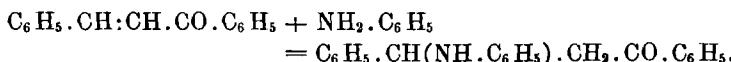
Auch das Pulegon lieferte ein normales Anil (Formel V), gelbes Öl, $\text{Sdp}_{12.} 148^\circ$. Außerdem bildeten sich aber in wechselnder Menge noch zwei andere Substanzen, die sich nach ihrer Analyse und ihrem Verhalten am besten als Additionsprodukte von

¹⁾ B. 29, 2965 [1896]; 40, 70 [1907].

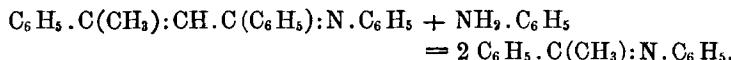
²⁾ B. 40, 157 [1907].

³⁾ B. 46, 2713 [1913].

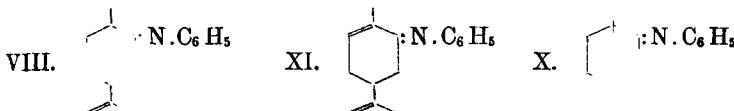
Anilin an Pulegon (Formel VI) und an Pulegon-anil (Formel VII) auffassen ließen. Das Pulegon enthält eine konjugierte Doppelbindung $>C:C.C(:O)_{\cdot}$, und es ist durch viele Beispiele aus der Literatur schon bekannt, daß bei Einwirkung eines Amins auf ein solches System häufig eine Anlagerung des Amins an die Kohlenstoff-Doppelbindung stattfindet¹⁾. So liefert das Benzal-acetophenon mit Anilin fast ausschließlich das Additionsprodukt²⁾:



Auch bei einer konjugierten Doppelbindung $>C:C.C:N.C_6H_5$ ist eine solche Addition von Anilin an die Kohlenstoff-Doppelbindung möglich. Die Spaltung von Dypnon bzw. Dypnon-anil durch Einwirkung von Anilin in 2 Mol. Acetophenon-anil, die der eine von uns beobachtet hat³⁾:



deutet darauf hin. Eine völlige Spaltung des Pulegon-anils in [2-Methyl-cyclo-hexanon]-anil und Aceton-anil wurde aber nicht beobachtet.



Das Dihydro-carvon bildete im Gegensatz zum Pulegon sehr glatt ein Anil (Formel VIII) ohne Bildung bemerkenswerter Nebenprodukte. Die entfernte Stellung der Kohlenstoffbindung, die mit der Carbonylgruppe des Ketons nicht konjugiert ist, ist offenbar die Ursache hierfür.

Auch das Carvon liefert in guter Ausbeute das gesuchte Anil (Formel IX), obgleich das Keton zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen enthält, von denen die eine mit der Carbonyl-Gruppe konjugiert ist. Die Carbonyl-Gruppe im Carvon ist aber besonders reaktionsfähig wie schon aus der glatten Bildung des Oxims, des Phenylhydrazons⁴⁾ und Semicarbazons⁵⁾ hervorgeht. So reagiert auch das Carvon, wenn auch in geringer Menge, schon ohne Katalysator bei 160° unter Wasserabspaltung mit Anilin.

Schließlich wurde auch noch der Campher in den Bereich der Untersuchung gezogen. Eine Verbindung zwischen Campher und

¹⁾ Über Thieles Interpretation dieses Vorganges s. A. 306, 99 [1899].

²⁾ Tambor und Wildi, B. 31, 352 [1898]. ³⁾ B. 46, 2716 [1913].

⁴⁾ Goldschmidt, B. 17, 1578 [1884].

⁵⁾ Baeyer, B. 27, 1923 [1894]; 28, 640 [1895].

Anilin existiert unseres Wissens bisher nicht, obgleich die beiden Substanzen schon so lange und gut bekannt sind. Der Campher zeigt auch nur eine geringe Reaktionsfähigkeit gegen Anilin. Ohne Katalysator war auch beim Siedepunkt des Anilins keine Reaktion erkennbar. Beim Zufügen von Anilin-Zinkchlorid trat Wasserdampf-Entwicklung ein, doch war die Reaktion nur gering. Im besten Falle war die Ausbeute an Campher-anil nur 5%. Da aber erkannt wurde, daß das Campher-anil eine recht beständige Substanz ist, die gar nicht zu Selbstkondensationen geneigt ist, wurde salzaures Anilin als Kondensationsmittel versucht, und es zeigte sich, daß im Gegensatz zu den anderen hydro-aromatischen Ketonen gerade dieses Mittel sich vorzüglich zur Kondensation bewährt. Es gelang so, das Anil glatt in einer Ausbeute von 64% der Theorie herzustellen. Es ist augenscheinlich, daß die große Stabilität des Campher-Moleküls und die Reaktionsträgheit der Carbonyl-Gruppe diese Kondensationsweise ermöglicht, obgleich das Keton mit seiner CO.CH_3 -Gruppe zu den enolisierbaren Substanzen zählt. — Das Campher-anil (Formel X) bildet bei Zimmertemperatur ein hellgelbes, fast geruchloses Öl, welches bei geringer Abkühlung zu weißen Nadeln erstarrt, Schmp. 13.5°. Es bildet ein leicht krystallisierendes, salzaures Salz, das jedoch bei höherer Temperatur den Chlorwasserstoff leicht wieder abspaltet unter Rückbildung von Campher-anil. Durch verdünnte Säuren wird es rasch in Campher und Anilin gespalten.

Anhang.

Die Anile der ungesättigten hydro-aromatischen Ketone weisen eine charakteristische Eigentümlichkeit auf. Sie geben in schwefelsaurer Lösung eine tiefblaue Färbung mit Salpetersäure. Die Reaktion ist so empfindlich wie die Brucin-Reaktion auf Salpetersäure, steht aber der bekannten Diphenylamin-Reaktion etwas nach. 2 Tropfen Carvon-anil in ca. 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, zeigten noch 0.001 mg Salpetersäure an. Das Pulegon-anil ist noch ein wenig empfindlicher. Dagegen ist bei [Dihydro-carvon]-anil die Grenze der Nachweisbarkeit schon bei 0.2 mg Salpetersäure erreicht. *cyclo*-Hexanon-anil, Menthon-anil und Campher-anil zeigen keine oder nur äußerst geringe Farbenerscheinungen. Die Reaktion scheint demnach auf der Anwesenheit der Atomgruppierung $>\text{C:C.N.C}_6\text{H}_5$ zu beruhen. Daß auch die Anilgruppe $>\text{C:N.C}_6\text{H}_5$ dafür wesentlich ist, geht daraus hervor, daß Carvon-phenylhydrazon (mit der Gruppe $>\text{C:C.N.NH.C}_6\text{H}_5$), die Reaktion nicht zeigt. Die Farbenreaktion wird auch durch Nitrit, Chlorat, Chromat und Wasserstoffsperoxyd hervorgerufen, so daß also Oxydationswirkung zugrunde liegen muß. Vor dem Diphenylamin bieten demnach diese neuen Indicatoren auf Salpetersäure keinerlei Vorzug.

Versuche.

1. a) Menthon-anil. 10 g *l*-Menthon und 17 g Anilin wurden bei 160° mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin versetzt. Es trat sofort Wasserdampf-Entwicklung auf, die bald stürmisch wurde. Nach 20 Minuten war die Reaktion beendet. Es wurde noch kurze Zeit bis auf 180° erhitzt, sodann die erkaltete goldgelbe, ölige Schmelze zur Ausfällung des Zinksalzes mit Chloroform versetzt, filtriert, das Chloroform verjagt und dann der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm und bei 158—160° ging ein gelbes Öl über, welches nicht erstarrte, Ausbeute 8 g.

0.1794 g Sbst.: 0.5513 g CO₂, 0.1562 g H₂O. — 0.1861 g Sbst.: 0.5704 g CO₂, 0.1631 g H₂O.

C₁₆H₂₃N. Ber. C 83.77, H 10.11.
Gef. » 83.81, 83.59, » 9.74, 9.81.

Das Menthon-anil ist ein hellgelbes, nicht sehr zähes Öl, welches sich beim Stehen an der Luft infolge Oxydation bald rotbraun färbt und dann einen schwachen Isocnitril-Geruch annimmt. Gegen verd. Salzsäure zeigt es die charakteristische Anil-Reaktion¹⁾. Es löst sich beim Erwärmen zunächst mit tiefgelber Farbe auf, sehr bald trübt sich aber die Flüssigkeit, und es erfolgt Spaltung in Menthon und Anilin unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung. Das Menthon wurde als Semicarbazone, Schmp. 186°, das Anilin als Benzanilid, Schmp. 160°, identifiziert. In konz. Schwefelsäure löst sich das Menthon-anil zu einer intensiv gelben, teilweise gallertartigen Lösung.

b) Menthon-*p*-toluil. 12 g Menthon und 15 g *p*-Toluidin wurden mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin 30 Minuten auf 160—180° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1a. Das überschüssige Toluidin wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck (bis 200°) abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Toluil ging als gelbes Öl bei 16 mm und 178° über.

0.1927 g Sbst.: 0.5882 g CO₂, 0.1710 g H₂O. — 0.1876 g Sbst.: 0.5760 g CO₂, 0.1686 g H₂O.

C₁₇H₂₅N. Ber. C 83.88, H 10.36.
Gef. » 83.25, 83.74, » 9.93, 10.06.

Die Eigenschaften des Menthon-*p*-toluils gleichen denen des Menthon-anils. Zur Identifizierung wurde die Verbindung mit verdünnter Salzsäure gespalten und das Menthon als Semicarbazone, Schmp. 186°, das Toluidin als Benztoluid, Schmp. 158°, nachgewiesen.

c) Menthon-*p*-anisil. 12 g Menthon und 12 g *p*-Anisidin wurden mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin 30 Minuten auf 160—180° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1a. Überschüssiges Anisidin wurde durch Destillation bis 250° entfernt, der Rest im Vakuum fraktioniert. Bei 16 mm und 195° ging ein gelb-

¹⁾ B. 46. 2715 [1913].

iches Öl über, welches nach eintägigem Stehen in der Kältemischung erstarrte. Die Krystalle wurden aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert (Kältemischung). Schmp. 61.8°, Ausbeute 8 g.

0.1370 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 0.4263 g CO₂, 0.1284 g H₂O.

C₁₇H₂₅ON. Ber. C 78.71, H 9.72

Gef. » 79.12, 78.93, » 9.57, 9.76.

Das Menthon-*p*-anil bildet feine, dicht verwachsene, weiße Nadelchen und ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am wenigsten noch in Petroläther. An der Luft färbt es sich dunkelbraun und zerfließt. In einem Glasrohr eingeschmolzen und vor Licht geschützt, verändert es sich nicht.

2. Pulegon-anil. Das benutzte Pulegon stammte von der Firma Schimmel & Co. Es wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt und nur die Fraktion, Sdp.₁₂. 103—104° verwendet. 25 g Pulegon und 25 g Anilin wurden mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin auf 160—180° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1a. Bei 13 mm und bei 148—152° ging ein gelbes Öl über, welches nicht erstarrte, Ausbeute 4.5 g

0.1415 g Sbst.: 0.4351 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.1249 g H₂O. — 0.2007 g Sbst.: 0.6067 g CO₂, 0.1627 g H₂O.

C₁₆H₂₁N. Ber. C 84.52, H 9.32.

Gef. » 83.86, 84.17, 84.36, » 9.09, 9.26, 9.07.

Pulegon-anil ist ein gelbes, nicht sehr zähes Öl, das sich beim Stehen an der Luft bald rot färbt. Mit verd. Salzsäure gibt es die gewöhnliche Anil-Reaktion. Als Spaltstücke wurden Pulegon durch die charakteristische Reaktion mit Amyluitrit¹⁾ und Anilin als Benz-anilid, Schmp. 160°, nachgewiesen. In konz. Schwefelsäure löst sich das Pulegon tiefgelb; durch einen Tropfen verdünnter Salpetersäure wird die Lösung tiefblau gefärbt.

Bei einigen Versuchen entstand neben dem Pulegon-anil noch eine etwas höher siedende Substanz, Sdp.₁₃ 154—158°, Sdp.₁₅ 158—163°, ein gelbes Öl, bei dem durch Erwärmen mit verd. Salzsäure zwar Anilin abgespalten und nachgewiesen wurde, Pulegon jedoch nicht auftrat. Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, die erheblich von der Zusammensetzung des Pulegon-anils abweichen:

0.1935 g Sbst.: 0.5874 g CO₂, 0.1574 g H₂O. — 0.2301 g Sbst.: 0.6918 g CO₂, 0.1790 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 0.4793 g CO₂, 0.1304 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 0.5022 g CO₂, 0.1359 g H₂O. — 0.1755 g Sbst.: 0.5314 g CO₂, 0.1405 g H₂O.

(C₁₆H₂₁N. Ber. C 84.52, H 9.32.)

C₂₂H₂₈N₂.

Ber. C 82.44, H 8.81.

Gef. » 82.79, 82.00, 81.70, 82.32, 82.58, » 9.13, 8.71, 9.12, 9.14, 8.96.

¹⁾ Baeyer, B. 29, 1080 [1896].

Die Zahlen stimmen besser auf eine Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$, die durch Addition von Pulegon-anil und Anilin ($C_{16}H_{21}N + NH_2 \cdot C_6H_5$) entstanden sein kann, womit auch die Eigenschaften des Körpers gut harmonieren. Die Substanz wäre demnach als 7-Anilino-menthon-anil (Formel VII) anzusprechen.

In geringer Menge entstand durch Ursachen, die sich bisher nicht feststellen ließen, die aber näher untersucht werden sollen, bei der Kondensation von Pulegon mit Anilin mitunter noch eine dritte Substanz, deren Sdp_{18} 153—156° dem des Pulegon-anils sehr nahe kam und die ebenfalls ein gelbes Öl war. Nur dadurch, daß in einigen Fällen die Bildung des Pulegon-anils ganz ausblieb und fast ausschließlich diese dritte Substanz gebildet wurde, ließ sie sich einigermaßen rein gewinnen. Sie unterschied sich sehr auffällig von den andern beiden Kondensationsprodukten des Pulegons, indem sie beim Erwärmen mit Salzsäure sich zwar auflöste, aber kein Anilin oder nur eine sehr geringe Menge desselben abspaltete. Auch Pulegon wurde nicht zurückgebildet, vielmehr blieb das Öl anscheinend unverändert.

0.1788 g Sbst.: 0.5257 g CO_2 , 0.1463 g H_2O . — 0.1830 g Sbst.: 0.5430 g CO_2 , 0.1517 g H_2O . — 0.1616 g Sbst.: 0.4732 g CO_2 , 0.1328 g H_2O .

$C_{16}H_{23}NO$. Ber. C 78.31, H 9.45.

Gef. » 80.19, 80.62, 79.86, • 9.15, 9.24, 9.20.

Es ist wahrscheinlich, daß hier das einfache Additionsprodukt von Pulegon und Anilin vorliegt. Zwar sind die gefundenen Kohlenstoffzahlen zu hoch, doch ist es wahrscheinlich, daß das Öl immer noch mit etwas Pulegon-anil verunreinigt war, von dem es sich durch Destillation nicht trennen ließ. Darauf weist auch das Verhalten gegen Salzsäure, die mitunter geringe Anilinmengen aus dem Produkt abspaltete. Die Substanz ist demnach wahrscheinlich als 7-Anilino-menthon (Formel VI) anzusehen.

Bei der Kondensation des Pulegons mit Anilin entstehen demnach drei Substanzen:

1. Pulegon-anil, Sdp_{18} 148—152°,
2. 7 Anilino-menthon, Sdp_{18} 154—158°,
3. 7-Anilino-menthon-anil, Sdp_{18} 153—156°.

Es steht dies in Analogie mit dem Verhalten des Pulegons gegen Hydroxylamin, wo ein normales Oxim¹⁾ und ein Anlagerungsprodukt (das Pulegon-hydroxylamin)²⁾ entsteht. Das 7-Anilino-menthon-anil aber würde den Oxamino-oximen³⁾ entsprechen, wie es manche α, β -ungesättigte hydro-aromatische Ketone liefern.

3. [Dihydro-carvon]-anil. 10 g Dihydro-carvon⁴⁾ und 10 g Anilin wurden mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin 30 Minuten auf

¹⁾ Wallach, A. 277, 160 [1893]; 289, 349 [1905]; »Terpene und Camphor« [1909], S. 389.

²⁾ Beckmann und Pleißner, A. 262, 1 [1891].

³⁾ Wallach, A. 277, 126 [1893]; 279, 386 [1894]. Harries, B. 30, 230, 2726 [1897]; 31, 1371 [1898].

⁴⁾ Wallach, A. 279, 378 [1894].

160—180° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1a. Das Anil ging bei 15 mm und bei 170—171° als ein gelbes Öl über, welches nicht erstarrte. Ausbeute 8 g.

0.2026 g Sbst.: 0.6283 g CO₂, 0.1644 g H₂O.
 $C_{16}H_{21}N$. Ber. C 84.52, H 9.32.
 Gef. » 84.58, » 9.06.

[Dihydro-carvon] anil ist ein gelbes Öl, das sich beim Stehen an der Luft bald braun färbt. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure gibt es die normale Anil-Reaktion, indem es sich in Anilin (nachgewiesen als Benzanilid, Schmp. 160°) und in Dihydro-carvon (nachgewiesen als Semicarbazone, Schmp. 189°) spaltet. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelb. Die Lösung gibt mit Salpetersäure eine blaue Färbung. Doch ist die Farbenreaktion nicht so empfindlich wie beim Carvon-anil und Pulegon-anil. Es lässt sich höchstens noch ein Tropfen $^{1/10}\text{-n.}$ -Salpetersäure erkennen.

4. Carvon-anil. 20 g Carvon und 20 g Anilin wurden mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin 30 Minuten auf 160—180° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1a. Das Anil ging bei 17 mm und bei 180—182° als hellgelbes Öl über, das nicht erstarrte. Ausbeute 12 g.

0.1774 g Sbst.: 0.5411 g CO₂, 0.1317 g H₂O. — 0.2030 g Sbst.: 0.6324 g CO₂, 0.1530 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 0.5364 g CO₂, 0.1275 g H₂O.
 $C_{16}H_{19}N$. Ber. C 85.27, H 8.50.
 Gef. » 84.62, 84.55, 84.71. » 8.45, 8.39, 8.26.

Das Carvon-anil ist ein hellgelbes Öl, welches sich beim Stehen an der Luft bald braun färbt. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure gibt es die gewöhnliche Anil-Reaktion. Anilin wurde als Benzanilid, Schmp. 160°, nachgewiesen, Carvon als Phenylhydrazone, Schmp. 104°. Das Semicarbazone schmolz bei 143°¹⁾. In konz. Schwefelsäure löst sich Carvon-anil tiefgelb und etwas gallertartig; durch verd. Salpetersäure wird die Lösung tiefblau gefärbt.

5. Campher-anil. 50 g Campher und 50 g Anilin wurden mit 1 g salzsaurem Anilin 30 Min. auf 160—180° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1a. Vor der Vakuum-Destillation wurde das überschüssige Anilin abdestilliert. Da die große Sublimationsfähigkeit des unverbrauchten Campers die Reindarstellung des Anils sehr erschwerte, wurde in Ausehnung an einen Kunstgriff, den Bredt²⁾ beschrieben hat, vor der Vakuum-Destillation 10 g Phenol zugesetzt. Der Campher destillierte dann bei 14 mm bei 92° als Campher-Phenol konstant, ohne zu sublimieren. Das Campher-anil ging bei 15 mm

¹⁾ Rupe und Dorschky, B. 39, 2113 [1906].

²⁾ Bredt, A. 314, 378 [1901].

und 164.5—166° als gelbes Öl über, welches in der Kältemischung rasch erstarrte.

0.1621 g Sbst.: 0.5000 g CO₂, 0.1342 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 0.6178 g CO₂, 0.1614 g H₂O.

C₁₆H₂₁N. Ber. C 84.52, H 9.32.

Gef. » 84.12, 84.75, » 9.26, 9.06.

Das Campher-anil bildet bei tiefer Temperatur dicht verwachsene, weiße Nadelchen, die bei 13.5° zu einem gelblichen Öl schmelzen. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure zeigt es die charakteristische Anil-Reaktion. Der Campher scheidet sich dabei sofort krystallinisch aus. In konz. Schwefelsäure löst sich das Anil mit gelber Farbe. Eine frisch bereitete Lösung zeigt mit Salpetersäure keine Farbenreaktion. Erst nach längerer Zeit tritt ein schwach blauer Schimmer auf. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit des Anils. An der Luft tritt keine Verfärbung auf. Reines Anil ist geruchlos, erst beim längeren Stehen an der Luft tritt vermutlich infolge geringer hydrolytischer Spaltung schwacher Campher-Geruch auf. Leitet man in die benzolische Lösung des Campher-anils trocknes Salzsäuregas, so scheidet sich das Chlorhydrat in weißen Kräställchen aus. Durch Wasser wird das Salz sofort zerlegt, wobei das Anil zum Teil in Campher und salzaures Anilin gespalten wird. Bei vorsichtigem Erhitzen im trocknen Kohlensäurestrom dissoziiert aus dem Salz der Chlorwasserstoff vollständig ab, und es hinterbleibt Campher-anil. Zur Prüfung der Beständigkeit wurden 10 g Campher-anil mit 0.5 g salzaurem Anilin 20 Min. auf 220—240° erhitzt. Bei der Vakuum-Destillation wurden 9 g Campher-anil zurückgewonnen. Eine weitergehende Kondensation hatte nicht stattgefunden.

6. *cyclo*-Hexanon-anil. a) 20 g *cyclo*-Hexanon und 20 g Anilin wurden mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin 20 Min. auf 155° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1a. Die Hauptfraktion ging als hellgelbes Öl bei 19 mm und 138—142° über. Außerdem wurde eine geringe Menge eines bei 215—218° siedenden, zähen, gelben Öls (1 ccm) gewonnen. Die Hauptfraktion erwies sich als *cyclo*-Hexanon anil. Ausbeute 12 g.

0.1587 g Sbst.: 0.4865 g CO₂, 0.1257 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 0.4926 g CO₂, 0.1243 g H₂O.

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.18, H 8.73.

Gef. » 83.60, 83.44, » 8.86, 8.64.

cyclo-Hexanon-anil ist ein hellgelbes Öl, das sich beim Stehen an der Luft rot färbt. Es zeigt die gewöhnliche Anil-Reaktion beim Erwärmen mit verd. Salzsäure. Das *cyclo*-Hexanon wurde als Semicarbazone, Schmp. 166°, nachgewiesen, das Anilin als Benzanilid, Schmp. 160°.

b) 25 g *cyclo*-Hexanon und 25 g Anilin wurden mit 0.5 g Zinkchlorid-Anilin $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 160—180° erhitzt. Durch ein auf den Kolben aufgesetztes Steigrohr wurde das Abdestillieren der Dämpfe verhindert. Verarbeitung wie bei 1a. Bei 18 mm und bei 140° ging eine geringe Menge *cyclo*-Hexanon-anil über, die Hauptfraktion siedete aber bei 212—214° und bildete ein dickflüssiges, gelbes Öl, das nicht erstarrte.

0.1951 g Sbst.: 0.6130 g CO₂, 0.1523 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 0.5424 g CO₂, 0.1355 g H₂O.

C₁₈H₂₈N. Ber. C 85.31, H 9.15.
Gef. • 85.69, 84.92, • 8.74, 8.91.

Das Öl gab die gewöhnliche Anil-Reaktion beim Erwärmen mit Salzsäure. Es wurde dabei gespalten in Anilin und ein Keton, welches ein Semicarbazon Schmp. 178—180° lieferte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol. Bildungsweise, Analyse und Eigenschaften machen es sehr wahrscheinlich, daß in der Substanz das [*cyclo*-Hexyliden-2-*cyclo*-hexanon]-anil (Formel II) vorliegt. Der Schmelzpunkt des [*cyclo*-Hexyliden-2-*cyclo*-hexanon]-semicarbazons wird in der Literatur nicht übereinstimmend angegeben. Mannich¹⁾ schreibt 175—177°, Wallach²⁾ 179—181°, Haller und Bauer³⁾ 210—212°.

c) 9 g *cyclo*-Hexanon-anil wurden mit 0.5 g salzaurem Anilin 5 Min. auf 200° erhitzt. Es destillierten 2.4 g Anilin über. Der Rückstand erwies sich nach Siedepunkt und sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem [*cyclo*-Hexyliden-2-*cyclo*-hexanon]-anil aus der Darstellung 6b.

Wie das *cyclo*-Hexanon-anil so ist auch [*cyclo*-Hexyliden-2-*cyclo*-hexanon]-anil noch befähigt zur Selbstkondensation. Beim Erhitzen mit salzaurem Anilin über 200° wurde eine nochmalige Anilin-Abspaltung beobachtet. Bei der Aufarbeitung wurde außer unzersetzen [*cyclo*-Hexyliden-2-*cyclo*-hexanon]-anil, Sdp.₁₄ 205—210°, noch die Bildung eines dunkelgelben Öles, Sdp.₁₄ 240—250°, festgestellt, welches die Anil-Reaktion gab und sich dabei in Anilin und ein öliges Keton spaltete, dessen Menge aber zur Identifizierung nicht ausreichte. Vielleicht liegt hier das von Mannich⁴⁾ beobachtete Keton C₁₈H₂₆O vor.

Das Studium der hydro-aromatischen Keton-anile soll noch eingehender fortgesetzt werden.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1919.

¹⁾ B. 40, 157 [1907]. ²⁾ A. 381, 95 [1911]. ³⁾ C. r. 152, 557 [1911].

⁴⁾ B. 40, 157 [1907].