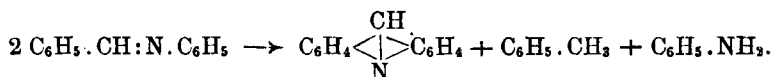


48. G. Reddellien: Über die Zersetzung von Anilen. (Über die katalytische Wirkungsweise von Halogenwasserstoffsäuren bei Kondensationen, II.)

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

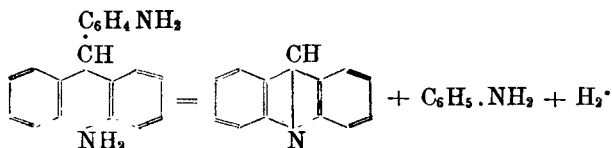
In einer früheren Mitteilung¹⁾ hatte ich dargetan, daß die katalytische Wirkung von Halogenwasserstoffsäuren sich gut benutzen läßt zur Darstellung von Anilen. Ich hatte aber damals schon erwähnt, daß man die Reaktionstemperaturen genau einhalten muß, da bei Überhitzung häufig schwer zu trennende Nebenprodukte in größerer Menge entstehen. Diesen Vorgang habe ich nun näher untersucht und gefunden, daß die Halogenwasserstoffsäure bezw. das im Reaktionsgemisch vorhandene halogenwasserstoffsäure Amin eine neue eigentümliche Reaktion verursacht. Schon das einfachste aromatische Anil, das Benzyliden-anilin, zeigt die Erscheinung. Die Substanz ist, wie die meisten Anile, bei Atmosphärendruck unzersezt destillierbar und siedet bei 304—306°. Setzt man aber eine kleine Menge trocknes, bromwasserstoffsäures Anilin zu, so findet schon bei ca. 230° eine plötzliche Reaktion statt, und es destilliert ein Öl ab, das bei weiterem Erhitzen bis auf 290° noch ständig zunimmt. Das Öl erwies sich als ein Gemisch von Toluol und Anilin; aus dem Kolbenrückstand ließ sich Acridin isolieren. Unter dem Einfluß des bromwasserstoffsäuren Anilins hatte das Benzyliden-anilin demnach eine gegenseitige Oxydation und Reduktion erfahren:



Zwar war die Menge der isolierten Substanzen im Vergleich zum Ausgangsmaterial gering (Gesamtgewicht 10 g aus 40 g Benzyliden-anilin), doch war alles Benzyliden-anilin durch die kleine Menge des Anilinsalzes zersetzt. Der Rest hatte sich in ein braunes Harz verwandelt. Unter den Zersetzungsprodukten war das Anilin weit vorherrschend. Ullmann²⁾ hat durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzyliden-anilin im Verhältnis der Molekulargewichte *p,p'*-Diamino-triphenylmethan erhalten. Erwägt man, daß bei dieser Reaktion auch teilweise *ortho*-Substitution eintreten kann, so ist die oben mitgeteilte Acridin-Bildung nach folgendem Schema verständlich³⁾:

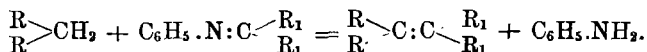
¹⁾ B. 46, 2718 [1913]. ²⁾ J. pr. [2] 36, 248 [1887].

³⁾ Vergl. Ullmann, J. pr. [2] 36, 266 [1887]; ferner Möhlau, B. 19, 245 [1886], welcher aus Benzaldehyd, Anilin und Chlorzink Acridin erhalten hat; vergl. ferner O. Fischer und Schütte, B. 26, 3086 [1893].

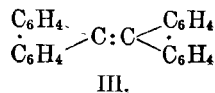
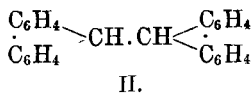
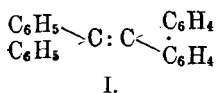


Eine gleiche Zersetzung wurde beim Fluorenon-anil und Benzil-dianil beobachtet: Das Anilinsalz bewirkte bei höherer Temperatur (über 200°) wieder eine Abspaltung von Anilin. Benzophenon-anil erwies sich dagegen auch bei höherer Temperatur stabil.

Es wurden nun Versuche angestellt, ob diese Anilin-Abspaltung geeignet war, die Anile mit reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren im Sinne der Gleichung:



Benzophenon-anil und Diphenyl-methan zeigten nur eine geringe Reaktion. Benzophenon-anil und Fluoren reagierten bis 300° nicht miteinander. Bei Zusatz einer geringen Menge bromwasserstoffsäuren Anilins geriet die Schmelze schon bei 270° ins Sieden, und es destillierte reichlich Anilin ab. Aus der Schmelze ließ sich mit einer Ausbeute von 25% ein Kohlenwasserstoff isolieren, der zwar die Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ besaß, aber sich nicht als das erwartete Diphenyl-diphenyl-äthen (I.) erwies, sondern als das isomere Di-biphenyl-äthan (II.). Daneben hatte sich in geringerer Menge das rote Di-biphenyl-äthen (III.) gebildet. Dieselben Produkte



wurden auch erhalten, als Fluorenon-anil auf Fluoren bei Gegenwart des Anilinsalzes einwirken gelassen wurde; doch begann die Reaktion schon bei 230°, und die Bildung des roten Kohlenwasserstoffes (III.) war reichlicher. — Man kann also sagen, daß dieselben Anilinsalze, die bei Temperaturen von ca. 180° katalytisch fördernd auf die Anilbildung wirken, bei höheren Temperaturen wieder eine katalytische Zersetzung der Anile unter Abspaltung von Anilin herbeiführen.

Versuche.

1. Spaltung des Benzyliden-anilins. 15 g Benzyliden-anilin wurden mit 0.5 g bromwasserstoffsäurem Anilin im Metallbade erhitzt. Bei 230° trat plötzlich Aufsieden der Schmelze ein, das

aber bald nachließ. Es wurde noch während $\frac{3}{4}$ Stunden die Temperatur allmählich auf 290° gesteigert, wobei ca. 4 g ölige Flüssigkeit abdestillierten. Die Destillate aus 4 verschiedenen Versuchsreihen (15 g) wurden vereinigt und fraktioniert. Es wurden nur zwei Fraktionen erhalten (Beginn bei 80°), von 110 — 115° (ca. 5 g) und von 175 — 181° (9 g). Die erste Fraktion hatte alle Eigenschaften eines aromatischen Kohlenwasserstoffes und erwies sich nach Siedepunkt, Brennbarkeit und Geruch als Toluol. Die zweite Fraktion bestand aus Anilin (Benzanilid, Schmp. 160 — 161°). — Der schwarzbraune Kolbenrückstand löste sich in Chloroform mit stark grüner Fluoreszenz. Die Lösung wurde filtriert, das Chloroform verjagt und der Rückstand mit starker Salzsäure ausgekocht und durch ein nasses Filter gegossen. Das tiefgelbe Filtrat wurde mit Sublimatlösung versetzt, worauf sich sofort ein gelber Niederschlag bildete, der aus verschiedenen Versuchsreihen gesammelt und aus salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Schmp. 180° . Das Doppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, filtriert und mit Wasserdampf destilliert. Die weiße feste Substanz wurde durch Verdunsten alkoholischer Lösungen in feinen Nadeln erhalten, Schmp. 104° . In Salzsäure löst sie sich intensiv gelb, beim Zufügen von Ammoniak fiel sie weiß und mikrokristallinisch aus. In Wasser löste sie sich wenig, doch mit deutlich sichtbarer grüner Fluoreszenz. Aus 4 Versuchsreihen wurden 0.7 g erhalten. Ein Vergleich mit hierzu hergestelltem Acridin und Phenanthridin zeigte, daß in der Substanz unzweifelhaft Acridin vorlag und nicht Phenanthridin, obgleich die Bildung des letzteren aus Benzylden-anilin scheinbar näher lag.

2. 5.0 g Benzophenon-anil und 3.3 g Fluoren wurden im Kohlendioxyd-Strom auf 300° erhitzt. Es trat keine Reaktion ein. Bei Zusatz von ein wenig bromwasserstoffsäurem Anilin färbte sich die Schmelze rasch dunkel und begann zu sieden. Das Destillat, ein farbloses Öl, erwies sich als Anilin (Bildung von Thiocarbanilid, Schmp. 154 — 155° , mit Schwefelkohlenstoff). Es wurde noch einige Minuten auf 330° erhitzt (Reaktionsdauer im ganzen 15 Minuten). Die Schmelze, welche dunkelrot kristallinisch erstarrte, wurde mit Chloroform ausgekocht, von den bromwasserstoffsäuren Salzen filtriert und eingengt. Es schieden sich 1.6 g fast farblose, etwas rötliche Nadeln ab. Schmp. 239 — 240° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol.

0.1121 g Sbst.: 0.3868 g CO_2 , 0.0543 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}$. Ber. C 94.50, H 5.50.

Gef. „ 94.10, „ 5.42.

Der Kohlenwasserstoff färbte sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt rot; er lieferte kein Pikrat und erwies sich so nach allen

seinen Eigenschaften als das Di-biphenylen-äthan (Schmp. 240°, Graebe und Mantz¹⁾; 246°, korr., Graebe und Stindt²⁾; 239°, Staudinger³⁾), während das erwartete Diphenyl-diphenylen-äthen⁴⁾ bei 229,5° schmilzt. Die rot gefärbten Mutterlaugen wurden eingedampft, die Verunreinigungen mit Alkohol extrahiert, der Rückstand in wenig Benzol gelöst und mit Pikrinsäure versetzt. Die ausfallenden rotbraunen Nadeln (Schmp. 167°, unscharf) lieferten bei der Zersetzung mit wäßrigem Ammoniak ziegelrote Krystalle, Schmp. 184°, welche sich als identisch mit Di-biphenylen-äthen⁵⁾ erwiesen.

3. 2,5 g Fluorenon-anil⁶⁾ und 1,7 g Fluoren reagierten, im Kohlendioxyd-Strom auf 330° erhitzt, nicht merklich aufeinander. Bei Anwesenheit von ein wenig bromwasserstoffsäurem Anilin trat schon bei 300° lebhaftes Aufsieden ein. Es wurde 10 Minuten auf 340° erhitzt. Das rötlich gefärbte Destillat war wiederum Anilin. Die Schmelze wurde mit Chloroform und Tierkohle ausgekocht und wie bei 2. verarbeitet. Es wurden wieder Di-biphenylen-äthan, Schmp. 235—236°, 0,8 g, und Di-biphenylen-äthen, Schmp. 184°, 0,7 g, erhalten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, August 1919.

49. Jakob Meisenheimer:

Über die Einwirkung von *N*-Phenyl-hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

Beim Studium des Verhaltens aromatischer Nitrokörper¹⁾ gegenüber Hydroxylamin in alkalischer Lösung hatte sich das bemerkenswerte Resultat ergeben, daß dabei in den *m*-Di- und Trinitroverbindungen Kernwasserstoffatome durch die Aminogruppe substituiert²⁾ werden. Es entstehen zunächst Anlagerungsprodukte,

¹⁾ A. 290, 243 [1896]. ²⁾ A. 291, 7 [1896] ³⁾ B. 39, 3061 [1906].

⁴⁾ Kaufmann, B. 29, 75 [1896]; Klinger und Lonnes, B. 29, 739, 2157 [1896]. ⁵⁾ Graebe, B. 25, 3147 [1892]. ⁶⁾ B. 46, 2721 [1913].

⁷⁾ J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2533 [1906].

⁸⁾ Die Ersetzbarkeit von Kernwasserstoff durch die Aminogruppe ist vorher von A. Angeli beim α -Nitro-naphthalin (G. 31, I 27 [1901]) beobachtet worden. Trotzdem muß ich mich dagegen wenden, daß A. Angeli sagt (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens und W. Herz, 13, 7 [1908]): »Die von mir entdeckte Reaktion wurde kürzlich durch Meisenheimer und Patzig auf einige andere Nitro-