

354. G. Reddelien und Hildegard Danilof:
Über die Spaltbarkeit der Anile.

(Eingegangen am 18. Oktober 1921.)

Die Anile werden bekanntlich durch wäßrige Mineralsäuren unter Wasser-Aufnahme an der C:N-Bindung gespalten:

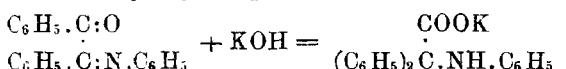


Die Leichtigkeit, mit der die Spaltung erfolgt, wird nun ungemein stark durch Substituenten beeinflußt. *ortho*-Substituenten lassen die Erscheinung der sterischen Hinderung hervortreten, wie der eine von uns (Reddelien) schon früher ausführlich gezeigt hat¹⁾. Aber auch *para*-Substituenten beeinflussen die Spaltbarkeit in hohem Grade, und zwar in ganz verschiedener Weise. Positive Radikale, wie $N(CH_3)_2$, machen die C:N-Gruppe außerordentlich reaktionsfähig, so daß z. B. Verbindungen wie Benzophenon- [*p*'-(dimethyl-amino)-anil], $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$, schon bei Zimmertemperatur rasch hydrolysiert werden. Negative Substituenten dagegen, wie NO_2 , phenolisches OH, COOH, bewirken das Gegenteil²⁾. So ist die [Benzophenon-anil]-*p*'-carbonsäure auch durch längeres Kochen mit wäßriger Salzsäure nur teilweise spaltbar, und auch in alkoholischer oder acetonischer Lösung zeigt sie gegen Salzsäure die gleiche Stabilität. Es müssen demnach Beziehungen zwischen der C:N-Gruppe und dem Substituenten vorhanden sein, die sich aber in Formeln nur schwierig, allenfalls durch eine Nebenvalenzformel wie $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.COOH$, ausdrücken lassen. Dem entspricht, daß die Ester solcher Anile, wie $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.COOC_2H_5$, durch Säuren wieder ebenso leicht gespalten werden, wie die nicht substituierten Anile. Ferner spricht für eine solche intramolekulare Beziehung der Umstand, daß die Anil-carbonsäuren beim Erhitzen mit Wasser die Erscheinung der Selbstverseifung zeigen, ganz analog wie es Thiele und Heuser³⁾ bei der [Benzal-hydrazino]-*i*-buttersäure, $C_6H_5.CH:N.NH.C(CH_3)_2.COOH$, beobachtet haben. Die Natriumsalze der Anil-carbonsäuren und die Ester sind dagegen gegen Wasser ganz stabil.

Gegen Alkali sind die Anile sehr viel beständiger als gegen Säuren. Immerhin werden die meisten Aldehyd-anile durch längeres Kochen mit Natronlauge ebenfalls ganz oder teilweise hydrolysiert. Die Keton-anile, wie Benzophenon-anil und Fluoren-anil, erweisen sich dagegen sogar beim Kochen mit 30-proz. Natronlauge völlig beständig.

¹⁾ B. 48, 1462 [1915]. ²⁾ Vergl. B. 42, 4760 [1909]. ³⁾ A. 290, 3 [1896].

Nun ist, wie es v. Miller und Plöchl¹⁾ zuerst ausgesprochen haben und wie der eine von uns weiter ausgeführt hat²⁾, die C:N.C₆H₅-Gruppe bei den Anilen in ihrem Verhalten der C:O-Gruppe außerordentlich ähnlich. Wir prüften nun, ob diese Ähnlichkeit auch im Verhalten gegen Alkali zutage tritt. Es zeigt sich hier aber ein bemerkenswerter Unterschied: Benzophenon wird durch schmelzendes Alkali schon bei 200° gespalten in Benzoësäure und Benzol. Benzophenon-anil wird aber unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Erst bei 280—300° tritt analoger Zerfall in Benzoësäure, Benzol und Anilin ein, und ebenso bei Fluoren-anil in o-Phenylbenzoësäure und Anilin³⁾. Benzil wird schon von starker Natronlauge in der Siedehitze in Benzilsäure verwandelt, Benzil-dianil wird aber erst von schmelzendem Natron bei ca. 290° allmählich angegriffen. Sehr deutlich zeigt sich der Unterschied in der Reaktionsweise der C:O- und der C:N.C₆H₅-Gruppe beim Benzil-monoanil. Auf diese Verbindung wirkt schmelzendes Alkali schon bei 170—180° ein, und es entsteht Anilino-diphenyl-essigsäure:



Erwägt man ferner, daß die Aldehyd-anile, wie Benzaldehyd-anil, weder mit alkalischer Silberlösung noch mit Fehlingscher Lösung reagieren, und daß der Eintritt dieser Reaktionen bei Aldehyden im Grunde auf der Tendenz des Alkalis beruht, die C:O-Gruppe in eine COOK-Gruppe zu verwandeln, so ergibt sich deutlich, daß die Alkalimetalle weit größere Neigung haben, sich an den Sauerstoff zu binden als an den Stickstoff, auch wenn das stickstoff-haltige Radikal wie hier dem sauerstoff-haltigen ganz besonders ähnlich ist. Hierauf hat Hantzsch⁴⁾ erst kürzlich wieder nachdrücklich hingewiesen.

Auch gegen alkoholisches Kali sind die Keton-anile ziemlich resistent. Erst bei mehrstündigem Erhitzen tritt Spaltung ein, die aber meistens mit einer Reduktion verbunden ist. So entstand aus Benzophenon-anil und analogen Anilen Benzhydrol neben Anilin und Kaliumacetat.

Die große Stabilität der Anile gegen Alkali legte den Gedanken nahe, Veresterungen der Oxy-anile und der Anil-carbon-

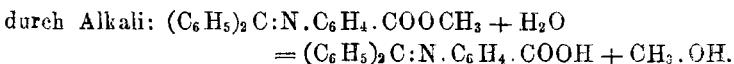
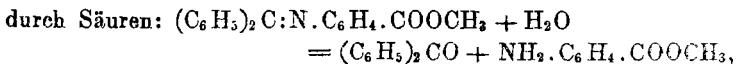
¹⁾ B. 29, 1465, 1729 [1896]. ²⁾ B. 46, 2714 [1913].

³⁾ Bei stark wasserhaltigem Alkali destillieren die Keton-anile bei ca. 250°, d. h. weit unterhalb ihres Siedepunktes, mit den Wasserdämpfen unzersetzt ab. Man kann diese Erscheinung, welche eine Wasserdampf-Destillation mit überhitztem Dampf darstellt, zur Reinigung kleiner Substanzmengen solcher und ähnlicher Verbindungen benutzen, indem man die Destillation in einer kleinen Retorte ausführt.

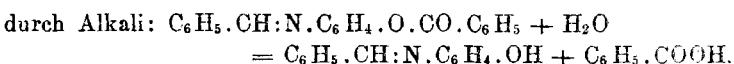
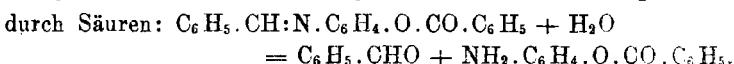
⁴⁾ B. 54, 1258 [1921].

säuren, sowie Acylierungen der Oxy-anile und Keton-imide auf alkalischem Wege zu versuchen.

Die Veresterung mit Dimethylsulfat gelingt in der Tat leicht, wenn man jede Erwärmung vermeidet. Die gebildeten Ester der Anil-carbonsäuren zeigen eine doppelte Spaltbarkeit:



Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann vollzieht sich jedoch nicht so einfach. Die Oxy-anile werden, wenn man die Reaktion unter Erwärmung ausführt, gespalten, und es bildet sich das am Stickstoff benzoylierte *p*-Amino-phenol, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.OH$. Bei tieferen Temperaturen tritt diese Reaktion mehr und mehr zurück, ohne aber ganz auszubleiben. Dafür bilden sich die gesuchten [Oxy-anil]-benzoate, z. B. $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.CO.C_6H_5$. Letztere Verbindungen lassen sich wiederum glatt in zweierlei Sinne spalten:



Die Acetylierung der Oxy-anile mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat vollzieht sich dagegen immer sehr glatt.

Die Benzoylierung der Keton-imide, $R_2C:NH$, nach Schotten-Baumann gelang jedoch nicht. Stets bildete sich unter Spaltung des Imids Benzamid. Die Benzoylierung konnte jedoch erreicht werden, als anstatt in wässriger Lösung in Pyridin-Lösung gearbeitet oder mit Benzoesäure-anhydrid in benzolischer Lösung erwärmt wurde. Letzteres Verfahren hatten schon Finekh und Schwimmer¹⁾ beim Auramin angewendet.

Die benzoylierten Keton-imide, z. B. $(C_6H_5)_2C:N.CO.C_6H_5$, sind von Interesse, da sie Kondensationsprodukte von Benzamid mit Ketonen nach Art der Schiffsschen Basen vorstellen, welche wegen der mangelnden Reaktionsfähigkeit der Amidogruppe in den Säureamiden direkt nicht zu erhalten sind²⁾. Die Verbindungen sind im Gegensatz zu den Ketimiden recht stabil und werden erst beim Kochen durch Säuren unter Benzamid-Abspaltung, durch Alkalien unter Ammoniak-

¹⁾ J. pr. [2] 50, 432 [1894].

²⁾ Während der Ausführung unserer Versuche erschien eine Mitteilung von Moureu und Mignonac, C. 1920, III 339, nach welcher sie eine Reihe analoger »Acidyl-Ketimide« hergestellt haben.

Entwicklung hydrolysiert. Die Farbe dieser Verbindungen zeigt wieder auf das deutlichste, welch schwacher Chromophor die C:N-Gruppe ist¹⁾, wie folgende drei analog gebauten Substanzen erkennen lassen:

$(C_6H_5)_2CO.N:C(C_6H_5)_2$, Benzophenon-[benzoyl-imid]: farblos,

$(C_6H_5)_2CO.CH:CH.C_6H_5$, Benzal-acetophenon: gelb,

$(C_6H_5)_2CO.N:N.C_6H_5$, Phenyl-azo-benzoyl²⁾: rot.

Wenn gleichwohl die Anile tiefer farbig sind, als die ihnen zugehörigen Aldehyde und Ketone, so röhrt dies daher, daß die C:N-Gruppe bei ihnen unmittelbar mit einem aromatischen Kern konjugiert ist. Schiffsche Basen mit aliphatischem Aminrest sind heller farbig, wie folgende Verbindungen zeigen:

| | | | |
|-----------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| $(C_6H_5)_2C:N.CH_3$ | } farblos | $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_5$ | } gelb |
| $(C_6H_5)_2C:N.CH_3.C_6H_5$ | | $(C_6H_5)_2C:N.C_{10}H_7$ | |
| $(C_6H_4)_2C:N.CH_3$ | hellgelb | $(C_6H_4)_2C:N.C_6H_5$ | goldgelb. |

Analog ist die Farbverschiedenheit der beiden isomeren Verbindungen:

| | | | |
|----------------------------|---------|------------------------|-----------------|
| $C_6H_5.CO.N:C(C_6H_5)_2$ | farblos | $C_6H_5.CO.C:N.C_6H_5$ | gelb |
| Benzophenon-[benzoyl-imid] | und | C_6H_5 | Benzil-monoanil |

zu erklären.

Auch durch Schwefelwasserstoff lassen sich die Anile spalten nach der allgemeinen Gleichung:



Die Spaltung erfolgt am leichtesten analog den Säurespaltungen bei den positiv substituierten Anilen. So läßt sich, wie schon Fehrmann⁴⁾ und Gräbe⁵⁾ gefunden haben, das Phenyl-auramin, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N.C_6H_5$, und auch das Auramin leicht in erwärmer alkoholischer Lösung in [Tetramethyl-diamino]-[thio-benzophenon] überführen. Beim Anil des *p*-[Dimethyl-amino]-benzophenons erfolgt die Spaltung schon erheblich schwieriger. Gleichwohl ließ sich das Thioketon, $(CH_3)_2N.C_6H_4.(C_6H_5)C:S$, als blaurote Substanz gewinnen. Benzophenon-anil und Fluoren-anil reagieren unter diesen Bedingungen kaum. Doch läßt sich die Spaltung der Anile mit Schwefelwasserstoff bewerkstelligen, wenn man das Gas auf die salzauren Salze der Anile einwirken läßt. Gattermann⁶⁾ hat diesen Weg schon einmal eingeschlagen. Da er jedoch alkoholische Lösungen der Salze verwendete und dieselben rasch durch Hydrolyse zersetzt⁷⁾

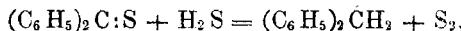
¹⁾ Willstätter und Pfannenstiel, B. 37, 4606 [1904]; vergl. Kliegl, B. 43, 2495 [1910].

²⁾ Emil Fischer, A. 190, 126 [1877]. ³⁾ B. 53, 337 [1920].

⁴⁾ B. 20, 2857 [1887]. ⁵⁾ B. 20, 3266 [1887].

⁶⁾ B. 28, 2877 [1895]. ⁷⁾ Vergl. B. 48, 1465 [1915].

werden, konnte der Weg nicht zum Ziele führen. Läßt man jedoch den Schwefelwasserstoff auf die Benzol-Suspension der Salze einwirken, so erfolgt die Reaktion beim Benzophenon-anil glatt und liefert das zuerst von Gattermann und Schulze¹⁾ erhaltene Thio-benzophenon als tiefblaues Öl. Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in geschmolzenes Benzophenon-anil bildet sich sofort Thio-benzophenon. Letzteres wird unter diesen Bedingungen aber von Schwefelwasserstoff weiter reduziert zu Diphenyl-methan:



welches dann das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. Fluoren-anil liefert bei gleicher Behandlung ein rotes Sulfid, $(C_6H_4)_2C:S$, dessen Reindarstellung uns aber bisher noch nicht gelungen ist, und eine weiße krystallisierte Substanz, welche sich als identisch erwies mit dem von Smedley²⁾ zuerst dargestellten Di-[thio-fluoren], $[(C_6H_4)_2C:S]_2$.

Vergleicht man die Thio-ketone mit den Keton-imiden bezüglich ihrer Spaltbarkeit durch Hydrolyserungsmittel, so zeigt sich ein charakteristischer Unterschied. Entsprechend seiner schwach sauren C:S-Gruppe wird das Thio-benzophenon durch verd. Salzsäure kaum, durch Alkali dagegen rasch hydrolysiert. Das Benzophenon-imid dagegen wird entsprechend seiner schwach basischen C:NH-Gruppe durch verd. Salzsäure sehr leicht, durch Alkali nur sehr schwierig gespalten.

Versuche.

I. Anile.

1. [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-[dimethyl-anilin], (Benzophenon-[*p*-(dimethyl-amino)-anil]), $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$: Diese Substanz ist schon von dem einen von uns früher dargestellt³⁾. Bequemer erhält man sie, wenn man 9 g Benzophenon und 9 g *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylen-diamin mit einem Tropfen Bromwasserstoffsäure (oder Salzsäure) 20 Min. im Kohlendioxyd-Strom auf 160—180° erhitzt und die erkaltete Schmelze mit Alkohol digeriert. Intensiv gelbe Krystalle, Ausbeute 5 g. Der damals angegebene Schmp. 85—93° ist in Übereinstimmung mit F. J. Moore⁴⁾ in 86—87° zu korrigieren.

¹⁾ B. 29, 2944 [1896].

²⁾ Soc. 87, 1253 [1905].

³⁾ B. 42, 4762 [1909]; vergl. F. J. Moore, B. 43, 563 [1910]; Staudinger und Jelagin, B. 44, 369 [1911].

⁴⁾ B. 43, 564 [1910].

2. [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-phenol (Benzophenon-[*p*-oxy-anil]), $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.OH$, wurde in gleicher Weise aus 6 g Benzophenon, 3 g *p*-Amino-phenol und einem Tropfen Bromwasserstoffsäure hergestellt. Ausbeute 4 g. Die Substanz ist schon früher¹⁾ beschrieben.

II. Ester.

1. [Benzophenon-anil]-*p*'-[carbonsäure-äthylester], $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.COOC_2H_5$: 6.5 g Benzophenon-anil und 4 g [*p*-Amino-benzoësäure]-äthylester werden im Anschrütt-Kolben im Vakuum 10 Min. auf 180—200° erhitzt, wobei das abgespaltene Anilin rasch abdestilliert. Man reibt die erkaltete Schmelze mit wenig Alkohol an, worauf sich der Ester sehr bald krystallisch abscheidet. Ausbeute 7 g.

0.1782 g Sbst.: 0.5216 g CO_2 , 0.0910 g H_2O .

$C_{22}H_{19}O_2N$. Ber. C 88.22, H 5.82.

Gef. » 88.12, » 5.71.

Der Ester bildet kleine gelbe Nadeln, Schmp. 93—94°, und ist in Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Konz. Schwefelsäure färbt tiefgelb. Durch verd. Säuren wird der Ester leicht unter Abscheidung von Benzophenon gespalten. Wäßrige Kalilauge wirkt kaum ein. Erwärmst man aber mit alkoholischem Kali, so scheiden sich bald gelbe Nadeln von [benzophenon-anil]-*p*'-carbonsaurem Kalium aus, die sich in Wasser leicht lösen. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt die freie Anil-carbonsäure aus, Schmp. 240° (siehe vorige Abhandlung).

2. Methylierung der [Benzophenon-anil]-*p*'-carbonsäure: 3 g der Säure werden in überschüssiger Natronlauge (1:10) gelöst und mit 3 g Dimethylsulfat 20 Min. ohne zu erwärmen geschüttelt. Die Flüssigkeit muß stets alkalisch bleiben. Der hellgelbe, krystallinische Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2 g.

0.1821 g Sbst.: 0.5330 g CO_2 , 0.0916 g H_2O .

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 79.97, H 5.44.

Gef. » 79.85, » 5.63.

Heiligelbe Blättchen, Schmp. 133°. Gleiche Eigenschaften wie der Äthylester (II, 1).

3. [Fluoren-anil]-*p*'-[carbonsäure-methylester], $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.COOC_2H_5$: 3 g der in der voranstehenden Abhand-

¹⁾ B. 42, 4762 [1909].

lung beschriebenen Säure wurden mit Dimethylsulfat wie bei II, 2 behandelt. Ausbeute 2 g.

0.1200 g Sbst.: 0.3728 g CO_2 , 0.0916 g H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 84.82, H 5.44.
 Gef. » 84.75, » 5.63.

Gelbe Blättchen, Schmp. 170°, aus Alkohol; mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung. Durch verd. Säuren leicht spaltbar in Fluorenon und [*p*-Amino-benzoësäure]-methylester.

4. [(Benzyliden-*p*-amino)-benzoësäure]-äthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:N.C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$: Durch Erwärmen molekularer Mengen Benzaldehyd und [*p*-Amino-benzoësäure]-äthylester in alkoholischer Lösung. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand durch Vakuum-Destillation gereinigt.

0.1750 g Sbst.: 0.4866 g CO_2 , 0.0950 g H_2O .
 $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 75.86, H 5.90.
 Gef. » 75.68, » 6.08.

Der Ester bildet schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 47° (aus Petroläther) und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim vorsichtigen Erwärmen mit alkoholischem Kali lässt er sich zu [benzyliden-*p*-amino]-benzoësaurem Kalium verseifen, welches sich in weißen Nadeln abscheidet. Mit verd. Essigsäure wurde daraus die entsprechende, auch als [*N*-Benzyliden-anilin]-*p*-carbonsäure¹⁾ zu bezeichnende Säure vom Schmp. 193° erhalten. Verd. Mineralsäuren spalten den Ester schon bei Zimmertemperatur unter Benzaldehyd-Abscheidung.

5. *N*-Benzyliden-*p*-anisidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:N.C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, ließ sich aus [Benzyliden-*p*-amino]-phenol und Dimethylsulfat wie bei II, 2 in guter Ausbeute gewinnen. Für die Substanz sind in der Literatur drei Schmelzpunkte angegeben: 62° (Philipp²⁾), 72° (v. Miller und Plöchl³⁾), 142° (Hantzsch und Schwab⁴⁾). Letztere Zahl ist offenbar ein Schreibfehler, da Schwab in seiner Dissertation⁵⁾ 71° angibt. Wir fanden Schmp. 72°.

III. Acylierungen.

1. Benzophenon-[benzoyl-imid], $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:N.CO.C}_6\text{H}_5$: 0.9 g Benzophenon-imid wurden in eine Mischung von 0.8 g Benzoylchlorid und 2 g Pyridin eingetragen und vorsichtig auf dem Wasserbad etwa 2 Std. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in 200 ccm

¹⁾ Manchot und Furlong, B. 42, 4389 [1909].

²⁾ B. 25, 3248 [1892]. ³⁾ B. 31, 2706 [1898]. ⁴⁾ B. 34, 882 [1901].

⁵⁾ Otto Schwab, Dissertat., Würzburg 1900, S. 31.

schwach Salzsäure-haltiges Wasser unter Röhren eingegossen. Es fällt ein Öl aus, das allmählich erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton wurde mehrere Male aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0.5 g.

0.1300 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.0530 g H₂O.
 $C_{20}H_{15}ON$. Ber. C 84.78, H 4.62.
 Gef. » 84.99, » 4.57.

Benzophenon-[benzoyl-imid] bildet schön ausgebildete, farblose Prismen, Schmp. 117—118°, die in Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Alkohol und Petroläther schwerer löslich sind. Konz. Schwefelsäure färbt gelb. Alkalien spalten die Substanz erst beim Kochen unter Ammoniak-Entwicklung. Von verd. Salzsäure wird die Substanz ebenfalls erst beim Kochen zu Benzophenon und Benzamid bzw. Benzoesäure und Salmiak verseift.

Dieselbe Substanz erhält man auch, wenn man molekulare Mengen Benzophenon-imid und Benzoesäure-anhydrid in benzolischer Lösung erwärmt. Das nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende Produkt wird zerrieben, mit verd. Natronlauge von der Benzoesäure befreit und aus verd. Alkohol umkristallisiert; Schmp. 117—118°.

2. Fluorenon-[benzoyl-imid], (C₆H₄)₂C:N.CO.C₆H₆. Auf gleiche Weise hergestellt wie bei III, 1.

0.1300 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.0530 g H₂O.
 $C_{20}H_{15}ON$. Ber. C 84.78, H 4.62.
 Gef. » 84.99, » 4.57.

Hellgelbe Blättchen, Schmp. 130°, in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe. Im übrigen dem Benzoyl-imid des Benzophenons ganz analog.

3. [(Benzyliden-*p*-amino)-phenol]-benzoat, C₆H₅.CH:N.C₆H₄.O.CO.C₆H₅: 3 g [Benzyliden-*p*-amino]-phenol wurden in Natronlauge (1:10) gelöst und unter Kühlung mit 2.5 g Benzoylchlorid geschüttelt. Es fällt sofort eine weißgraue Substanz aus, welche sich als am Stickstoff benzoyliertes *p*-Amino-phenol¹⁾, C₆H₅.CO.NH.C₆H₄.OH, erwies, Schmp. 227°, aus Eisessig. Gießt man von diesem Niederschlag ab und läßt die Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheiden sich allmählich weiße Nadeln des Benzoats aus, die aus Petroläther umkristallisiert wurden.

0.1388 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.0625 g H₂O.
 $C_{20}H_{15}O_2N$. Ber. C 79.70, H 5.00.
 Gef. » 79.60, » 5.03.

Schmp. 144°. Mit einiger Vorsicht läßt sich die Substanz auch aus absol. Alkohol umkristallisieren. Verd. Salzsäure spaltet die Verbindung in Benzaldehyd und salzaures [*p*-Amino-phenol]-benzoat, welches letztere beim Erkalten auskristallisiert und beim Behandeln mit Natriumacetat das freie [*p*-Amino-phenol]-benzoat¹), NH₂.C₆H₄.O.CO.C₆H₅, Schmp. 153—154°, liefert. Starke Kalilauge spaltet die Substanz in [Benzyliden-*p*-amino]-phenol und Benzoesäure.

4. [Benzophenon-(*p*-oxy-anil)]-benzoat, (C₆H₅)₂C:N.C₆H₄.O.CO.C₆H₅. Darstellung analog wie bei III, 3.

0.1591 g Sbst.: 0.4825 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₂₆H₁₉O₂N. Ber. C 82.73, H 5.07.

Gef. » 82.73, » 5.09.

Hellgelbe Blättchen, Schmp. 105°, aus Alkohol. Gegen Wasser und verd. Alkalien ist die Substanz beständig. Starke Kalilauge (von 30 %) wirkt beim Kochen verseifend, wobei das in der Alkalilauge unlösliche [Benzophenon-(*p*-oxy-anil)]-kalium, (C₆H₅)₂C:N.C₆H₄.OK, sich in dunkelgelben Krystallen abscheidet. Aus der Lösung dieser Krystalle in Wasser wird durch Kohlensäure das Benzophenon-[*p*-oxy-anil]²) gefällt, Schmp. 172°.

Das Acetyl-Derivat des Benzophenon-[*p*-oxy-anils] läßt sich durch kurzes Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und etwas Natriumacetat erhalten: Beim Stehen über Natronkalk scheiden sich gelbe Krystalle aus, die aus verd. Alkohol umkristallisiert werden.

0.1969 g Sbst.: 0.5742 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₂₁H₁₇O₂N. Ber. C 80.00, H 5.40.

Gef. » 79.92, » 5.52.

Hellgelbe, schiefe Prismen, Schmp. 93—94°, von analogem Verhalten wie die Benzoylverbindung.

IV. Umlagerung des Benzil-monoanils.

Herstellung aus Benzil, Anilin und Zinkchlorid-Anilin³). Zur Trennung von etwa beigemengtem Benzil wurde das Anil in benzolischer Lösung durch trocknes Salzsäuregas in das salzaure Salz übergeführt und dieses wieder mit gasförmigem Ammoniak zerlegt.

2 g Benzil-monoanil werden mit 10 g Ätzkali und etwas Wasser im Silbertiegel bei 170—180° verschmolzen. Sehr bald tritt Entfärbung ein, worauf der Versuch sofort unterbrochen wird. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen und mit einem geringen Überschuß von Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen weißen Krystalle können in zwei Fraktionen getrennt werden. Der leichter lös-

¹) Hübner, A. 210, 379 [1881].

²) B. 42, 4762 [1909]. ³) A. 388, 184 [1912].

liche Anteil war Benzilsäure (Schmp. 150°, Mischprobe). Der schwerer lösliche Teil war stickstoff-haltig, Schmp. 168° unter Zersetzung, gab mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung, die beim Erwärmen in Rot überging, und besaß die für Anilino-diphenyl-essigsäure, $(C_6H_5)_2C(NH.C_6H_5).COOH$, von Klinger und Standke¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

V. Spaltungen mit Schwefelwasserstoff.

1. 7 g Benzophenon-anil wurden in 50 ccm Benzol gelöst. In einer Schüttelente wurde diese Lösung zuerst mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt, wobei das gelbe Hydrochlorid ausfiel, und sodann mit trocknem Schwefelwasserstoff der überschüssige Chlorwasserstoff verdrängt und darauf unter dem Druck eines Kippschen Apparates 6 Tage geschüttelt. Die tiefblaue Lösung wurde sodann im Kohlensäure-Strom vom Anilin-Hydrochlorid und vom unzersetzen Benzophenon-anil-Hydrochlorid abfiltriert, das Benzol ebenfalls im Kohlensäure-Strom abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es war nur eine einzige Fraktion vorhanden, die bei 18 mm zwischen 176 und 178° als tiefblaues Öl überging und alle Eigenschaften des von Gattermann und Schulze²⁾ beschriebenen Thio-benzophenons zeigte. Ausbeute 3 g.

Das Thio-keton ist gegen Luft unbeständig, wie schon Gattermann hervorhebt. Kochende verd. Salzsäure greift es jedoch kaum an, wenn man die Luft abschließt. Verd. Alkali, besonders alkoholische Lösungen, spalten das Thio-keton beim Erwärmen rasch in Benzophenon und Schwefelalkali.

2. [*p*-Dimethylamino-benzophenon]-anil, $(CH_3)_2N.C_6H_4(C_6H_5)C:N.C_6H_5$. Das Anil wurde in Anlehnung an D. R. P. 41751³⁾ hergestellt, indem 20 g Benzanilid, 40 g *N*-Dimethyl-anilin und 20 g Phosphoroxychlorid im Ölbad erhitzt wurden. Zwischen 140—150° setzt lebhafte Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Man hält noch etwa 30 Min. auf 140—150°. Nach dem Erkalten versetzt man mit einem Überschuß von Alkali (so berechnet, daß alles Phosphoroxychlorid zerstört wird) und leitet Wasserdampf ein, wobei das überschüssige Dimethyl-anilin abgetrieben wird, während das Anil als gelbbraune, körnige Masse (mitunter auch als Öl, das leicht zur Kry stallisation gebracht werden kann) zurückbleibt. Ausbeute 22—25 g. Hellgelbe, kleine Nadeln, Schmp. 151—152°, aus Benzol oder Ligroin. Konz. Schwefelsäure färbt die Verbindung tiefrot. Verd. Salzsäure

¹⁾ B. 22, 1214 [1889]. ²⁾ B. 29, 2944 [1896].

³⁾ Frdl. 1, 46 [1887]; vergl. Meisenheimer, Budkewicz und Kananow, A. 423, 84 [1921].

spaltet schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen, in Anilin und [Dimethyl-*p*-amino]-benzophenon¹), Schmp. 91°.

Wurde das Anil in heißer, absolut-alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so färbt sich die Lösung sofort tiefrot-violett, doch bleibt auch bei mehrstündigem Einleiten des Gases der Hauptteil des Anils unzersetzt.

Deshalb wurden 5 g des salzsäuren Anils (aus Äther durch Chlorwasserstoff gefällt, feuerrote Nadeln, Schmp. 178°, unter Zersetzung) in etwa 30 ccm Benzol suspendiert und unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 3-stündiger Einwirkung wurde filtriert und die tiefblaurote Lösung langsam eingedampft. Ausbeute 1 g.

0.1230 g Sbst.: 0.1170 g BaSO₄.

C₁₅H₁₅NS. Ber. S 13.26. Gef. S 13.05.

Blaurote, rhombische Blättchen, Schmp. 86°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten in Petroläther. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Ligroin sind grün. Konz. Schwefelsäure bewirkt keine Farbvertiefung. Alkoholisches Alkali spaltet leicht in Schwefelalkali und [Dimethyl-*p*-amino]-benzophenon, Schmp. 91°.

Leipzig, Chem. Laboratorium der Universität, August 1921.

355. A. W. van der Haar: Untersuchungen
über die Saponine. (V. Mitteilung.)

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Weitere Studien am α -Hederin und an seinem
Hederagenin.

Nachdem es mir²) gelungen war, das α -Hederin der Efeublätter aus dem Gemisch der amorphen und krystallinischen Saponine früherer Autoren als chemisch reinen, in Wasser praktisch unlöslichen Körper vom Schmp. 256—257° (im Rothschen Apparat) und $\alpha_D^{10} = +9.68^\circ$ in absol. Äthylalkohol, $+17.5^\circ$ in Pyridin, schön krystallinisch zu erhalten, wurden (l. c.) auf Grund der Hydrolyse und ausführlichen Bestimmungen folgende Formeln nebst Spaltungsgleichung gegeben:

¹) Döbner, A. 217, 257 [1883].

²) Ar. 250, 424—435 und 560 [1912]; Dissertat., Bern 1913; Ar. 251, 622—666 [1913]; Pharm. Weekbl. 50, 1—35 [1913]; Chem. Weekbl. 11, 214 [1914]; Bio. Z. 76, 335—349 [1916].