

Tabelle 7: Verdrängung des Quecksilbers aus  $(C_6H_5)_2Hg$  durch metallisches Antimon.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lösg.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg	Antimon			Gef. Hg		Gef. Sb		Gef. Hg		Gef. Sb	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	1.0480	0.8384	150	24	0.3443	58	0	0	0.2264	38	0.7881	94
2	0.5050	0.3240	200	24	0	0	0.0847	74	0.3230	97	0.2124	66

In der benzolischen Lösung wurden nach dem Verbrennen des Rückstandes mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch das Quecksilber und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt; das Quecksilbersulfid wurde mit Salpetersäure behandelt und geglüht. Die Metalle (Quecksilber + Antimon) wurden mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Lösung von der metaantimonigen Säure abfiltriert, das Quecksilber als Kalomel gefällt; die metaantimonige Säure wurde geglüht.

Tabelle 8: Verdrängung des Bleis aus  $(C_6H_5)_4Pb$  durch metallisches Arsen.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lösg.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Pb	Arsen			Gef. Pb		Gef. As		Gef. Pb		Gef. As	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	0.8465	0.4950	300	24	0.1669	58	0.0732	46	0.1221	37	0.4021	81

Analyse der benzolischen Lösung: Nach Abdampfen des Benzols wurde das Produkt mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch behandelt, die klare Lösung mit Wasser verdünnt, mittels des ausfallenden Bleisulfats das Blei bestimmt. Das im Filtrat enthaltene Arsen wurde durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bestimmt. — Analyse des Metall-Rückstandes: die Metalle (Blei + Arsen) wurden mit Salpetersäure behandelt; aus der salpetersauren Lösung wurde das Blei als Sulfat gefällt und abfiltriert; dann wurde konz. Schwefelsäure zugefügt, die Salpetersäure abgedampft und das Arsen wie üblich bestimmt.

## 293. G. Reddelien und Alfred Thurm: Über das angebliche Aceton-anil.

(Eingegangen am 22. August 1932.)

Im Jahre 1921 veröffentlichte Knövenagel<sup>1)</sup> eine Methode zur Darstellung aliphatischer Keton-anile und beschrieb eine Reihe von Aceton-anilen als gut krystallisierte, wohl charakterisierte Verbindungen. Zur Darstellung wurden Aceton und aromatische primäre Amine mittels Jods als Katalysator durch mehrstündiges Erhitzen kondensiert und die Reaktionsprodukte durch Vakuum-Destillation aufgearbeitet. Die Eigenschaften der Aceton-anile wichen in auffälliger Weise von denen des analogen Acetophenon-anils ab, welches von dem einen von uns (Reddelien) ausführlich bearbeitet worden war<sup>2)</sup>. So teilt Knövenagel mit, daß manche seiner Aceton-anile durch Säuren nur schwer zerlegt werden. So soll z. B. das Aceton-*p*-tolil  $(CH_3)_2C:N.C_6H_4.CH_3$  selbst durch starke Säuren nicht hydrolytisch gespalten werden<sup>3)</sup>.

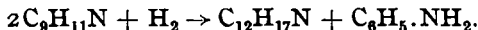
<sup>1)</sup> B. 54, 1722 [1921]. <sup>2)</sup> B. 43, 2478 [1910], 46, 2712 [1913]. <sup>3)</sup> B. 54, 1726 [1921].

Bei der Nachprüfung<sup>4)</sup> fanden wir nun, daß, entgegen den Angaben des Verfassers, auch Aceton-anil, wenn es das wirklich ist, durch Säuren nicht zerlegt wird. Selbst nach längerem Erhitzen mit verd. oder konz. Salzsäure sind die angeblichen Spaltstücke Aceton und Anilin nicht einmal in Spuren nachweisbar. Dieser Befund erweckte in uns Zweifel an der Richtigkeit der Konstitutionsformel für das „Aceton-anil“. Es war zu erwägen, ob an Stelle der Anil-Formel (I) nicht die Formel des isomeren Isopropenylanilins (II) der richtige Ausdruck für das Verhalten des Aceton-anils sei.



Die daraufhin angestellten Versuche ergaben, daß das Aceton-anil von Knövenagel auch andere typische Anil-Reaktionen, wie die Addition von wasser-freier Blausäure und von Bisulfit, nicht zeigte. Dagegen traten alle typischen Reaktionen für die NH-Gruppe ein. So lieferte die Substanz leicht ein Acetyl-, ein Benzoyl- und ein Nitrosoderivat. Bei der Verseifung der Acetylverbindung wurde das Aceton-anil in glatter Reaktion zurückerhalten. Letzteres addierte sich ferner leicht an Phenylisocyanat unter Bildung eines Harnstoffes. Phenyl-magnesiumbromid in Äther ergab nach der Aufarbeitung Benzol und unverändertes Anil. Das Vorhandensein einer NH-Gruppe konnte demnach ziemlich sicher angenommen werden, doch wichen die Analysenwerte der neu dargestellten Substanzen erheblich von den erwarteten Zahlen ab.

Um weiteren Einblick in die Natur des Aceton-anils zu erhalten, wurde eine katalytische Hydrierung der Substanz versucht. War die Konstitutionsformel eines Isopropenylanilins (II) für das Aceton-anil gerechtfertigt, so mußte Isopropyl-anilin,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten werden. Der Versuch ergab tatsächlich eine glatte Aufnahme des Wasserstoffes. Es wurde jedoch nicht Isopropyl-anilin, sondern als alleiniges Produkt eine krystallisierte Verbindung gewonnen, welche sich zu unserem Erstaunen als identisch erwies mit einer Substanz  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ , welche Knövenagel<sup>5)</sup> durch Reduktion seines Aceton-anils mit Natrium und Alkohol erhalten hatte. Nach Knövenagel war diese Substanz durch Abspaltung von Anilin und Aufnahme von Wasserstoff aus seinem Aceton-anil entstanden:



Da wir ohne jedes Lösungsmittel gearbeitet hatten, hätten wir in unserem Reduktionsprodukt, welches direkt vom Katalysator durch Absaugen getrennt worden war und alsbald vollständig krystallisierte, Anilin finden müssen. Es wurde aber nicht eine Spur davon gefunden.

Dies veranlaßte uns, das Ausgangsmaterial, das „Aceton-anil“, zu analysieren. Zu unserer Überraschung fanden wir ganz andere Analysenzahlen, als sie Knövenagel angibt. Unsere Zahlen stimmten für eine Substanz  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$  (anstatt  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ ) und deuteten somit auf ein Kondensationsprodukt von 1 Mol. Anilin + 2 Mol. Aceton – 2 Mol. Wasser. Der Unterschied in den Analysenwerten für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$  ist sehr beträchtlich:

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$  ..... C 81.2, H 8.3, N 10.5.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$  ..... C 83.2, H 8.7, N 8.1.

<sup>4)</sup> Die vorliegende Arbeit wurde im wesentlichen im Jahre 1928 ausgeführt. Hr. Dr. G. Enders hat im Sommer-Semester 1932 die erhaltenen Resultate noch einmal nachgeprüft und ergänzt.

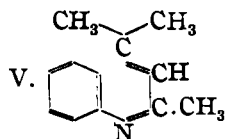
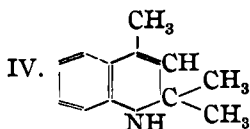
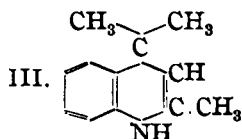
<sup>5)</sup> B. 55, 2309 [1922].

Eine irrthümliche Deutung der Analysenzahlen ist daher ausgeschlossen.

Anfangs glaubten wir, daß uns durch irgend einen störenden Umstand die Darstellung des Aceton-anils nicht gelungen sei. Wir wiederholten daher die Versuche Knövenagels aufs genaueste, nachdem wir vorher die Reinheit unserer Ausgangsmaterialien nachgeprüft hatten. Stets erhielten wir aber die Verbindung  $C_{12}H_{15}N$  mit den von Knövenagel für das Aceton-anil angegebenen Eigenschaften. Auch die Derivate des Aceton-anils, das salzsaure Salz, das Jodmethylat, die Methylverbindung, wurden mit den von Knövenagel angegebenen Eigenschaften, aber stets anderen Analysenzahlen erhalten. Auch das oben erwähnte Acetyl- und Benzoylderivat und das Additionsprodukt von Phenylisocyanat ergaben Analysenzahlen, die auf eine Ausgangssubstanz  $C_{12}H_{15}N$ , und nicht  $C_9H_{11}N$ , stimmten.

Es lag nahe, bei einer Substanz der Formel  $C_{12}H_{15}N$  an Mesityloxyd-anil,  $(CH_3)_2C:CH.C(CH_3):N.C_6H_5$ , zu denken. Es zeigte sich aber, daß die Substanz nicht damit identisch ist. Hr. Enders erhielt durch Kondensation von Mesityloxyd und Anilin ohne Katalysator das Mesityloxyd-anil als ein gelbliches Öl, Sdp.<sub>16</sub> 125°, welches sich durch Salzsäure leicht in Mesityloxyd und Anilin spalten ließ.

Die vorliegende Substanz  $C_{12}H_{15}N$  enthält im Gegensatz zum Mesityloxyd-anil nur eine Doppelbindung, wie aus der Wasserstoff-Aufnahme bei der Reduktion hervorgeht. Da die Substanz ferner unter Abspaltung einer Methylgruppe bzw. von Methan leicht in 2,4-Dimethyl-chinolin übergeht<sup>6)</sup>, so möchten wir die Substanz als Dihydro-chinolin-Derivat ansprechen der Formel III oder IV; Formel III würde den direkten Zusammen-



hang der Substanz mit dem Mesityloxyd-anil (V) deutlich klar legen. Formel IV nimmt auf die Tatsache Rücksicht, daß bei Chinolin-Synthesen aus Aldehyd-anilen stets statt der zu erwartenden 4-Derivate die 2-Derivate erhalten werden. So entsteht aus Crotonaldehyd-anil,  $CH_3.CH:CH.CH:N.C_6H_5$ , nicht das zu erwartende 4-Methyl-chinolin, sondern das 2-Methyl-chinolin.

In analoger Weise müßte in unserem Falle die Dimethylgruppe  $(CH_3)_2C<$  nicht in 4-, sondern in 2-Stellung stehen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln III und IV bringt die Refraktion. Hr. v. Auwers, dem wir unsere Resultate brieflich mitteilten, machte uns in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, daß nur Formel IV, bei der die Doppelbindung des stickstoff-haltigen Ringes in Konjugation zum Benzolkern steht, die hohen Exaltationen des „Aceton-anils“ und seines Methylderivates erkläre. Bei Formel III sind zwar auch Exaltationen zu erwarten wegen der Verknüpfung der Iminogruppe mit dem Benzolkern — ähnlich wie beim Anilin und seinen Homologen —, jedoch nicht in solcher Höhe, da die vierte Doppelbindung in diesem Fall isoliert liegt.

<sup>6)</sup> B. 55, 1925 [1922].

Darauf glauben wir jetzt sagen zu können: Das angebliche Aceton-anil Knövenagels ist 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin. Durch diese neue Formulierung des angeblichen Aceton-anils werden manche Widersprüche und Irrtümer aufgeklärt. Es ergibt sich ohne weiteres, daß die Verbindung nicht durch Säuren aufgespalten wird, sondern ein stabiles salzsaures Salz liefert.

Wenn trotzdem Knövenagel angibt<sup>7)</sup>, die Verbindung werde durch Salzsäure leicht gespalten in Aceton und Anilin, so liegt dies daran, daß sein Produkt noch verunreinigt war durch Selbstkondensationsprodukte des wahren Aceton-anils. Letztere lassen sich in der Tat leicht durch Salzsäure in Methyl-ketone und Anilin zerlegen, wie wir fanden. Mesityloxyd und ähnliche Methyl-ketone geben nun mit alkalischer Jodlösung dieselbe Reaktion wie Aceton (Jodoform-Bildung). Dies hat Knövenagel anscheinend übersehen und sein Spaltprodukt für Aceton gehalten.

Ferner wird erklärlich, warum Knövenagel und Bähr<sup>8)</sup> bei der Überführung ihres „Aceton-anils“ in 2.4-Dimethyl-chinolin durch gasförmige Salzsäure kein Anilin fanden. Sie sagen: „Das Anilin wurde nicht in der nach der Reaktion zu erwartenden Menge erhalten, da der größte Teil davon verharzt“. Offenbar haben sie nach dem Anilin gesucht, es aber nicht finden können, und sich darauf mit dem Gedanken getröstet, das Anilin sei verharzt. In Wirklichkeit hatte sich gar kein Anilin abgespalten, sondern lediglich Methan.

Es erklärt sich weiterhin die Einwirkung des Jodmethyls<sup>9)</sup> auf das „Aceton-anil“. Letzteres ist keine tertiäre, sondern eine sekundäre Base, und deshalb verhalten sich die Additionsprodukte von Jodmethyl (bzw. Dimethylsulfat<sup>10)</sup>) durchaus nicht ungewöhnlich, wie Knövenagel meint, sondern ganz normal. Es entstehen die Salze der Methylierungsprodukte. Das Methylierungsprodukt des „Aceton-anils“ ist nicht Isopropenyl-methylanilin,  $C_{10}H_{13}N^{11)}$ , trotz der in der Arbeit Knövenagels angegebenen, hierfür stimmenden Analysen, sondern 1.2.2.4-Tetramethyl-dihydro-chinolin,  $C_{13}H_{17}N$ .

Auch der ungewöhnlich hohe Siedepunkt des „Aceton-anils“ wird erklärlich. Nach Knövenagel<sup>12)</sup> siedet die Substanz bei  $132^{\circ}$  (13 mm). Wir konnten den Siedepunkt bestätigen, fanden aber, daß die Verbindung auch bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedet, und zwar bei  $258-259^{\circ}$ . Das wahre Aceton-anil,  $(CH_3)_2C:N.C_6H_5$ , müßte seinen Siedepunkt wahrscheinlich in der Nähe des Siedepunktes vom Isopropyl-anilin,  $(CH_3)_2CH.NH.C_6H_5$ , haben. Letzteres siedet bei  $204^{\circ}$ <sup>13)</sup>. Dabei ist allerdings die Annahme gemacht, daß die ungesättigten Basen die ungefähr gleichen oder wenig tieferen Siedepunkte haben, wie die entsprechend gebauten gesättigten Basen. Bei den aliphatischen Alkoholen ist das ja bekanntlich der Fall. Bei den

<sup>7)</sup> B. 54, 1725 [1921].      <sup>8)</sup> B. 55, 1916 [1922].      <sup>9)</sup> B. 54, 1722 [1921].

<sup>10)</sup> B. 55, 1919 [1922].

<sup>11)</sup> B. 54, 1722 [1921], 55, 1912 [1922].

<sup>12)</sup> B. 54, 1723 [1921].

<sup>13)</sup> In der Literatur ist für das Isopropyl-anilin der Sdp.  $212^{\circ}$  angegeben (Pictet, B. 21, 1111 [1888]). Dargestellt aus Formanilid und Isopropyljodid. Bei der Nacharbeit erhielten wir ein Basengemisch ohne konstanten Siedepunkt. Wir stellten daher das Produkt aus Anilin und Isopropylchlorid her und erhielten leicht eine konstant siedende Base vom Sdp.  $204^{\circ}$ . Das Produkt wurde wiederholt in größerem Maßstabe dargestellt.

Anilen ist dieselbe Regelmäßigkeit wahrscheinlich, wie folgende kleine Übersicht zeigt:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ .....	Sdp. 299 <sup>0</sup> .
$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ .....	Sdp. 300 <sup>0 14)</sup>
$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ .....	Sdp. <sub>20</sub> 183 <sup>0 15)</sup>
$C_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$ .....	Sdp. <sub>20</sub> 179.3 <sup>0 16)</sup>

Claisen<sup>17)</sup> hat nun schon vor vielen Jahren für das wahre Aceton-anil, hergestellt aus Aceton-acetal und Anilin, den Siedepunkt 195<sup>0</sup> angegeben, welcher in der Tat nicht weit vom Siedepunkt des Isopropyl-anilins (s. o.) liegt.

Überblickt man übrigens die Siedepunkte der Monoalkyl-aniline:

$C_6H_5 \cdot NH_2$ .....	Sdp. 184 <sup>0</sup>	
$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ .....	Sdp. 194 <sup>0</sup>	
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ .....	Sdp. 204 <sup>0</sup>	
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_7$ (n) .....	Sdp. 222 <sup>0</sup>	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_7$ (iso) .... Sdp. 204 <sup>0 18)</sup>
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_4H_9$ (n) .....	Sdp. 236 <sup>0 18)</sup>	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_4H_9$ (sek.) ... Sdp. 220 <sup>0 18)</sup>

so sieht man leicht, daß das Aceton-anil niemals bei 258—259<sup>0</sup> sieden konnte.

Die bei der Reduktion des „Aceton-anils“ entstehende Verbindung  $C_{12}H_{17}N$  muß jetzt als 2.2.4-Trimethyl-tetrahydro-chinolin (VI) angesehen werden, nicht als 2.2.3.3-Tetramethyl-indolin<sup>19)</sup>.

Wenn Knövenagel und Mitarbeiter, und später Schlenk und Bergmann<sup>20)</sup> bei der Reduktion des „Aceton-anils“ mit Natrium Anilin als Nebenprodukt nachweisen konnten, so rührt dies offenbar daher, daß ihr Ausgangsmaterial unrein war. Reines „Aceton-anil“ liefert bei der gleichen Reduktion keine Spur Anilin.

Short und Watt<sup>21)</sup> haben das Aceton-anil Knövenagels näher untersucht, ohne allerdings die analytischen Daten nachzuprüfen. Sie kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß, daß das „Aceton-anil“ eine tautomere Substanz sei, bei der die Enamin-Form überwiegt. Das trifft nicht zu, weil sich das angebliche Aceton-anil als durchaus stabile sekundäre Base erwiesen hat. Die für das Aceton-anil beigebrachten Werte der Molekularrefraktion, die sich auf das unrichtige Molekulargewicht 133.1 beziehen, müssen natürlich jetzt auf das Molekulargewicht 173.1 umgerechnet werden. Ebenso die Zahlen von von Auwers und Wunderlich<sup>22)</sup>.

Short und Watt haben auch ein Benzylderivat des angeblichen Aceton-anils, bzw. Isopropenyl-anilins, hergestellt. Die beigebrachten analytischen Belege stimmen ziemlich genau auf Benzyl-isopropenyl-anilin. Trotzdem glauben wir, daß sie das *N*-Benzyl-2.2.4-trimethyl-dihydro-chinolin in Händen gehabt haben, auf welches die Analysen zur Not auch stimmen würden (C allerdings mit 1.1 % Differenz).

Knövenagel und seine Mitarbeiter haben bei der Darstellung ihres Aceton-anils trotz verschiedener Abänderungen nach ihrer Angabe nur ca.

<sup>14)</sup> Hinsberg, B. 20, 1587 [1887]. <sup>15)</sup> Busch, B. 37, 2692 [1904].

<sup>16)</sup> Berechnet nach C. v. Rechenberg, Destillation (Leipzig 1923), S. 330, aus dem Sdp. 310<sup>0</sup> (B. 29, 2932 [1896]) u. Sdp.<sub>12</sub> 166.5<sup>0</sup> (A. 388, 185).

<sup>17)</sup> Claisen, B. 29, 2932 [1896].

<sup>18)</sup> Von uns bestimmt. <sup>19)</sup> B. 55, 2309 [1922].

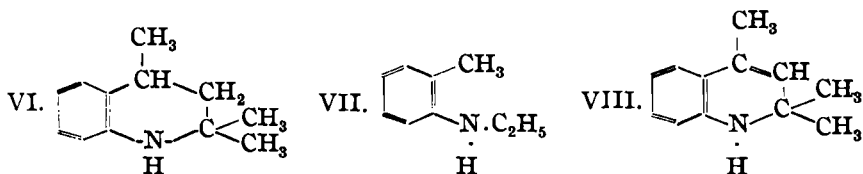
<sup>20)</sup> A. 468, 281 [1928].

<sup>21)</sup> Journ. chem. Soc. London 132, 2293 [1930].

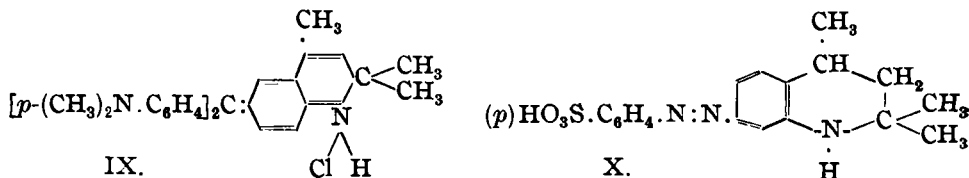
<sup>22)</sup> B. 65, 78 [1932].

40 % Ausbeute<sup>23)</sup> erhalten. Da sie ein zu kleines Mol.-Gew. ihren Berechnungen zugrunde legten, erhielten sie in Wahrheit nur höchstens 32 %. Dabei verwenden sie in ihrem Ansatz meist nur 1 Mol. Aceton auf 2 Mol. Anilin. Naturgemäß müßten aber eigentlich 4 Mol. Aceton auf 2 Mol. Anilin angewendet werden. Steigert man daher die Menge des Acetons und arbeitet bei etwas erhöhter Temperatur, so erhält man bessere Ausbeuten. Hr. Dr. Matzdorf konnte durch Einfließenlassen von überschüssigem Aceton in jodhaltiges Anilin bei 155–160° innerhalb 3 Stdn. 65 % reines „Aceton-anil“ herstellen. Durch Erhöhung der Temperatur und längere Einwirkung kann man schließlich das gesamte Anilin umsetzen; es entstehen dann aber reichlich Nebenprodukte, deren Abtrennung schwierig ist.

Das 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin („Aceton-anil“) (VIII) hat in seinen Reaktionen gewisse Ähnlichkeit mit dem Dimethyl-anilin, oder noch besser mit dem *N*-Äthyl-*o*-toluidin<sup>24)</sup> (VII). Mit Benzaldehyd läßt es



sich nach Versuchen von Matzdorf kondensieren und zu einem Triphenylmethan-Farbstoff oxydieren, wobei der Aldehyd wohl sicher in Stellung 6 eingreift. Der Farbstoff als salzsaures Salz entspricht dem Malachitgrün, ist aber etwas gelber, trüber und ziemlich schwer löslich. Mit Michlers Keton liefert das „Aceton-anil“ einen Farbstoff der Krystallviolett-Reihe (IX),



welcher blauer als Krystallviolett ist und auf tannierte Baumwolle fast doppelt so stark zieht. Auch Azofarbstoffe lassen sich aus unserem Hydrochinolin herstellen. Bei der Bildung der Azofarbstoffe greift die Diazoverbindung wohl ebenfalls sicher in 6-Stellung ein. Bei der Kupplung erfolgt meist ein starkes Schäumen. Das reduzierte „Aceton-anil“, das 2.2.4-Trimethyl-tetrahydro-chinolin, kuppelt dagegen mit Diazoverbindungen normal. Die Farbstoffe aus den Sulfanilsäuren entsprechen dem Helianthin (Methyl-orange); so ist z. B. X ein roter Farbstoff, der Wolle aus saurem Bade ähnlich färbt wie Ponceau 4 GB<sup>25)</sup>.

Über das wahre Aceton-anil hoffen wir binnen kurzem nähere Mitteilung machen zu können.

<sup>23)</sup> B. 54, 1725 [1921], 55, 1918 [1922], 56, 2416 [1923].

<sup>24)</sup> vergl. A. v. Weinberg, B. 25, 1614 [1892].

<sup>25)</sup> Schultz, Farbstoff-Tabellen, Nr. 37 (6. Aufl.).

**Beschreibung der Versuche.**

## 1) 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin („Aceton-anil“).

Die Darstellung geschah zunächst nach den Angaben Knövenagels<sup>26)</sup> durch vielstündiges Erhitzen von Aceton, Anilin und etwas Jod am Rückflußkühler und Aufarbeitung des getrockneten Öles durch Vakuum-Destillation. Sdp.<sub>13</sub> 132°. Die so erhaltene krystallisierte Masse ist aber nicht rein. Den Krystallen hängt noch ein gelbliches Öl an, welches man durch scharfes Absaugen und Abpressen entfernt. Hierauf muß noch ein zweites Mal im Vakuum destilliert werden. Reines Produkt zeigt bei eingetauchtem Thermometer den Schmp. 25–26° und bewirkt nach Auflösung in konz. Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure nur eine leichte Braunfärbung, jedoch keine tiefe Schwarzfärbung<sup>27)</sup>. Die reinen Krystalle färben sich an der Luft allmählich dunkel; sie sind aber um so haltbarer, je reiner sie sind.

4.540 mg Sbst.: 13.850 mg CO<sub>2</sub>, 3.540 mg H<sub>2</sub>O. — 4.670 mg Sbst.: 14.250 mg CO<sub>2</sub>, 3.640 mg H<sub>2</sub>O. — 4.660 mg Sbst.: 0.328 ccm N (19°, 767 mm). — 4.310 mg Sbst.: 0.301 ccm N (19°, 767 mm). — 3.799 mg Sbst.: 11.620 mg CO<sub>2</sub>, 2.884 mg H<sub>2</sub>O. — 3.820 mg Sbst.: 0.275 ccm N (19°, 743 mm).

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N [173.1):	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N [133.1):	Gef.:
C ..... 83.19	81.14	83.20, 83.22, 83.42
H ..... 8.74	8.33	8.72, 8.72, 8.50
N ..... 8.09	10.52	8.30, 8.24, 8.23

Reines 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin wird durch wäßrige Salzsäure auch beim Erhitzen nicht verändert. Bei Anwendung stärkerer Salzsäure krystallisiert das salzsaure Salz der Base beim Abkühlen in weißen Nadeln aus, Schmp. 209°. Knövenagel gibt als Schmp. zuerst<sup>28)</sup> 182–183°, später<sup>29)</sup> 210° an. In Wasser ist das Salz nur mäßig leicht löslich.

0.2922 g Sbst.: 11.04 ccm NaOH (0.1254). — 0.2829 g Sbst.: 10.68 ccm NaOH (0.1254).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NCl (209.6). Ber. Cl 16.92. Gef. Cl 16.80, 16.78.

Auch das schwefelsaure Salz läßt sich leicht erhalten aus verdünnter schwefelsaurer Lösung beim Reiben mit dem Glasstab.

Ebenso wurde das Perchlorat erhalten in Form feiner Nadelchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind; Schmp. 146–147°.

0.1378 g Sbst.: 4.04 ccm NaOH (0.1254). — 0.1154 g Sbst.: 3.38 ccm NaOH (0.1254).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NCIO<sub>4</sub> (273.6). Ber. HClO<sub>4</sub> 36.72. Gef. HClO<sub>4</sub> 36.92, 36.89.

Es wurde nun untersucht, wieweit sich wirkliches Aceton-anil bei der Knövenagelschen Reaktion bildet und zu diesem Zweck das oben erwähnte, von den Krystallen abgepreßte Öl, sowie die Vorläufe analysiert. a) Das von den Krystallen abgepreßte Öl enthält freies Anilin und wird durch Salzsäure teilweise gespalten. Die Jodoform-Probe ist positiv, rührt aber nicht von Aceton her; denn *p*-Nitrophenyl-hydrazin ruft keine Fällung hervor. Bei der Salzsäure-Spaltung tritt ein juchten-ähnlicher Geruch, ähnlich dem Phoron-Geruch, auf.

3.964 mg Sbst.: 11.975 mg CO<sub>2</sub>, 3.080 mg H<sub>2</sub>O; entspr.: 82.39 C, 8.70 H.

(Aceton-anil, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N: C 81.14, H 8.33. — Mesityloxyd-anil, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N: C 83.19, H 8.74).

b) Die Vorläufe der „Aceton-anil“-Darstellung nach Knövenagel zeigen ein gleichmäßiges Ansteigen der Temperatur; ein Haltepunkt ist nicht erkenn-

<sup>26)</sup> B. 54, 1723 [1921].

<sup>27)</sup> vergl. B. 53, 348 [1920].

<sup>28)</sup> B. 54, 1723 [1921].

<sup>29)</sup> B. 56, 2417 [1923].

bar. In allen Fraktionen wurde freies Anilin nachgewiesen. Wurde die Aufarbeitung statt durch Vakuum-Destillation durch Destillation unter gewöhnlichem Druck vorgenommen, so wurde stets noch eine beträchtliche Menge unverbrauchtes Aceton gefunden.

Die Vorläufe der verschiedenen Destillationen wurden in mehrere Fraktionen geteilt und analysiert. Dabei zeigte sich, daß die Fraktionen ca. 10–20° oberhalb des Siedepunktes des Anilins tatsächlich die ungefähre Zusammensetzung des wahren Aceton-anils besitzen, z. B.

Fraktion 195–200°: C 80.28, H 8.28.

Fraktion 80–135° (18 mm): C 80.69, H 8.41.

Aceton-anil  $C_9H_{11}N$  ber.: C 81.14, H 8.33.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß diese Fraktionen kein freies Aceton enthielten, wurden sie der Spaltung mit verd. Salzsäure unterworfen und das entstandene Aceton durch *p*-Nitrophenyl-hydrazin nachgewiesen. Aus der Menge des Hydrazons konnte aber festgestellt werden, daß das gesuchte wahre Aceton-anil nur zum Teil in diesen Fraktionen vorhanden war. Der Rest war Anilin. Bei den höheren Fraktionen steigt die Kohlenstoffzahl der Analysen. Der sichere Nachweis des vermuteten Mesityloxyds glückte aber nicht.

c) Eine höhere Ausbeute an 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin wurde folgendermaßen erhalten: 93 g Anilin wurden mit 3 g Jod versetzt und auf 155–160° erhitzt und in diese Flüssigkeit Aceton unter Rühren einlaufen lassen. Die Mündung des Einlaufrohres befand sich unter der Flüssigkeits-Oberfläche, und durch das Rühren wurde eine schnelle und gleichmäßige Verteilung des Acetons bewirkt. Die Dämpfe des nicht in Reaktion getretenen Acetons und des bei der Reaktion gebildeten Wassers strichen zunächst durch einen mit Wasserdampf von 100° geheizten, aufsteigenden Kühler, um mitgerissenes Anilin zu kondensieren, und dann durch einen abwärts führenden, von kaltem Wasser durchflossenen Kühler, in welchem die Aceton-Dämpfe kondensiert wurden. Die Schnelligkeit der Aceton-Zuführung wurde so geregelt, daß am Ende der Apparatur in der Sekunde 2 Tropfen abflossen. In etwa 3 Stdn. wurden 750 ccm Aceton durchgeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 100 g, Sdp.<sub>13–14</sub> 134°. 10 g Anilin wurden zurückgewonnen. Die Ausbeute, auf umgesetztes Anilin gerechnet, beträgt demnach 65%.

2. Jodmethylat des 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolins: Jodmethyl und „Aceton-anil“ vereinigen sich, wenn sie in äquimolarem Verhältnis gemischt sind, sehr leicht. Entsprechend den Angaben Knövenagels erhielten wir weiße Krystallbüschel vom Schmp. 148°. Alle Eigenschaften stimmen mit den Angaben des genannten Autors überein, nur den Jodgehalt (46.10) können wir nicht bestätigen, sondern fanden ihn viel niedriger:

3.260 mg Sbst.: 2.442 mg AgJ. —  $C_{13}H_{18}NJ$  (314.1). Ber. J 40.41. Gef. J 40.49.

3. 1.2.2.4-Tetramethyl-dihydro-chinolin: Aus dem Jodmethylat seines Aceton-anils stellte Knövenagel durch Einwirkung von Alkali das „Methyl-aceton-anil“ her. Wir gewannen nach dem gleichen Verfahren ein dickflüssiges Öl, Sdp.<sub>13</sub> 142°, mit den dort angegebenen Eigenschaften. Unsere Analyse zeigte aber, daß die Substanz ein Methylderivat des Trimethyl-dihydro-chinolins ist.

4.297 mg Sbst.: 13.140 mg  $CO_2$ , 3.560 mg  $H_2O$ .

$C_{13}H_{17}N$  (187.1). Ber. C 83.38, H 9.16. Gef. C 83.39, H 9.27.



4. Einwirkung von Blausäure auf das 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin: In einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Kölbchen wurden 5 g „Aceton-anil“ in einem reichlichen Überschuß von wasser-freier Blausäure zur Lösung gebracht. Nach mehrwöchigem Stehenlassen und Verdunsten der Blausäure erwies sich der in Form charakteristischer Krystallspieße verbleibende Rückstand als unverändertes Anil. Auch beim „Aceton-p-tolil“ unterblieb jede Einwirkung. Vorhergehendes Lösen der Anile in absol. Äther vermochte an dem Versuchs-Ergebnis nichts zu ändern.

5. Einwirkung von Natriumbisulfit auf 2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin: 2.6 g „Aceton-anil“ wurden mit 2 g Natriumbisulfit und 30 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Es trat keine Lösung der Base ein, doch konnte der entstandenen Emulsion alles „Aceton-anil“ mit Äther wieder entzogen werden.

6. 1-Acetyl-2.2.4-trimethyl-dihydro-chinolin: 2.5 g „Aceton-anil“ wurden mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt, dann einige Tage im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk stehen lassen. Das entstandene grünliche Harz erstarrte nach einiger Zeit vollständig. Umkrystallisiert wurde aus 30-proz. Alkohol durch Einstellen in eine Kältemischung ( $-20^{\circ}$ ). Es wurden dünne, weiße Blättchen erhalten, Schmp.  $53^{\circ}$ .

4.558 mg Sbst.: 13.050 mg  $\text{CO}_2$ , 3.180 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.387 mg Sbst.: 12.550 mg  $\text{CO}_2$ , 3.080 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.135 mg Sbst.: 0.286 ccm N ( $22^{\circ}$ , 749 mm). — 4.717 mg Sbst.: 0.249 ccm N ( $20^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$  (215.1). Ber. C 78.10, H 7.97, N 6.51.  
Gef. „ 78.05, 78.00, „ 7.81, 7.86, „ 6.35, 6.22.

Die Substanz ist leicht löslich in den meisten Solvenzien, außer in Wasser. Durch 1-stdg. Kochen mit verd. Salzsäure (1 Tl. konz. Säure, 2 Tle. Wasser) wurde nahezu völlige Spaltung in „Aceton-anil“ und Essigsäure erreicht.

7. 1-Benzoyl-2.2.4-trimethyl-dihydro-chinolin: Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf „Aceton-anil“ wurden meistens nur schmierige Produkte erhalten. Die Darstellung eines krystallisierten Derivates gelang mit Hilfe von Benzoesäure-anhydrid. 5 g kryst. „Aceton-anil“ und 7.5 g Anhydrid wurden 8 Stdn. gelinde erwärmt, die erkaltete dunkle Masse in Äther gelöst und mit Sodalösung, dann mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat verdunstet. Nach einigen Tagen erstarrte alles zu einer dunkelgelben Krystallmasse. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden hellgelbe, rechteckige Blättchen erhalten, Schmp.  $83^{\circ}$ .

4.392 mg Sbst.: 13.270 mg  $\text{CO}_2$ , 2.760 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.870 mg Sbst.: 0.176 ccm N ( $24^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}$  (277.2). Ber. C 82.26, H 6.91, N 5.05. Gef. C 82.39, H 7.03, N 5.19.

8. [2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolino]-phenyl-harnstoff: Zu einer Lösung von 5.5 g „Aceton-anil“ in absol. Äther wurden 5 g Phenylisocyanat, frisch über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert, hinzugegeben. Nach 2 Tagen war in dem mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossenen Kölbchen alles zu einer krystallinen Masse erstarrt. Aus siedendem Petroläther wird dieser substituierte Harnstoff in rein weißen, seideglänzenden Krystallbüscheln vom Schmp.  $125^{\circ}$  erhalten.

3.633 mg Sbst.: 10.413 mg  $\text{CO}_2$ , 2.254 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.914 mg Sbst.: 0.325 ccm N ( $18^{\circ}$ , 754 mm). — 4.383 mg Sbst.: 0.373 ccm N ( $19^{\circ}$ , 747 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ON}_2$  (292.2). Ber. C 78.03, H 6.90, N 9.59. Gef. C 78.17, H 6.94, N 9.66, 9.78.

Der Harnstoff ist in Wasser unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten noch in Petroläther (Sdp. 60—70°). Mit konz. Schwefelsäure benetzt, zeigt er eine blutrote Färbung, die durch Einwirkung von Wasser verschwindet. Beim Erhitzen für sich liefert der Harnstoff intensiven Geruch nach Phenylisocyanat, hervorgerufen durch thermische Spaltung.

Auch das „Aceton-*p*-tolil“ bildet mit Phenylisocyanat leicht einen Harnstoff. Wurden äquimolare Mengen dieser Substanzen ohne Lösungsmittel miteinander vermengt, so trat nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. Krystallisation ein, die sich unter positiver Wärmetönung in wenigen Minuten durch das ganze Gemenge erstreckte. Aus Ligroin wurde dieser Harnstoff  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$  in schönen, weißen Krystallrosetten erhalten vom Schmp. 135°.

9. 2.2.4-Trimethyl-tetrahydro-chinolin: 150 g „Aceton-anil“ wurden im Rühr-autoklaven mit Wasserstoff von 10 Atm. Überdruck bei 100° über Nickel, welches auf Siliciumdioxid niedergeschlagen war, reduziert. Nachdem die H-Aufnahme beendet war, wurde die Temperatur auf 120° erhöht, doch war die weitere H-Aufnahme gering. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Öl vom Nickelpräparat abgesaugt; nach einiger Zeit krystallisierte es vollständig zu schneeweißen Nadeln, Schmp. 41°, Sdp.<sub>10</sub> 119—122°. Anilin war in diesem Produkt auch nicht in Spuren nachzuweisen.

4.770 mg Sbst.: 14.380 mg CO<sub>2</sub>, 4.240 mg H<sub>2</sub>O. — 4.850 mg Sbst.: 14.640 mg CO<sub>2</sub>, 4.300 mg H<sub>2</sub>O. — 5.910 mg Sbst.: 0.421 ccm N (18°, 750 mm). — 5.730 mg Sbst.: 0.396 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N (175.1). Ber. C 82.3, H 9.7, N 8.0. Gef. C 82.21, 82.33, H 9.95, 9.92, N 8.25, 7.97.

Die Substanz erwies sich als identisch mit dem Reduktionsprodukt aus „Aceton-anil“ mit Natrium in Alkohol<sup>30)</sup>. Um die Wasserstoff-Aufnahme zu messen, wurden 105 g „Aceton-anil“ in alkohol. Lösung mit Hilfe des gleichen Nickel-Katalysators hydriert. Es wurden 14 l H aufgenommen. Ein kleiner Substanzverlust, der dabei entstand, konnte vernachlässigt werden. Die aufgenommene H-Menge entsprach 1 Mol H<sub>2</sub> (ber. 13.6 l).

10. 2.2.4.6-Tetramethyl-dihydro-chinolin: Diese Substanz wurde aus Aceton und *p*-Toluidin nach den Angaben von Knövenagel hergestellt. Sdp.<sub>15</sub> 144—145°, Schmp. 40.5°. Trotz der haarscharf stimmenden Analysen, welche in Knövenagels<sup>31)</sup> Arbeit angegeben werden, ist die Zusammensetzung eine andere.

4.435 mg Sbst.: 13.580 mg CO<sub>2</sub>, 3.630 mg H<sub>2</sub>O. — 4.140 mg Sbst.: 0.276 ccm N (24°, 755 mm). — 5.480 mg Sbst.: 0.353 ccm N (20°, 755 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N (187.1). Ber. C 83.38, H 9.16, N 7.49. Gef. C 83.51, H 9.16, N 7.61, 7.46.  
C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.6, H 8.8, N 9.5.

Die Substanz läßt sich durch Salzsäure nicht spalten, wie schon Knövenagel angegeben hat.

11. *N*-Isopropyl-anilin: Äquimolare Mengen Anilin und Isopropylchlorid wurden im Autoklaven 5 Stdn. auf 120° erhitzt und das Produkt nach dem Behandeln mit Wasser und Natronlauge rektifiziert. Das Isopropyl-anilin ist ein farbloses Öl, Sdp. 203—204°.

1.0180 g Sbst.: 17.63 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl (nach Kjeldahl).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N (135.1). Ber. N 10.37. Gef. N 10.14.

<sup>30)</sup> B. 55, 2312—13 [1922].

<sup>31)</sup> B. 54, 1726 [1921].

Das Acet-isopropyl-anilid wurde erhalten durch kurzes Erhitzen des Isopropyl-anilins mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid und Einstellen des Reaktionsproduktes in einen mit Natronkalk gefüllten Exsiccator. Weiße Nadeln, Schmp. 38° (aus Petroläther).

5.365 mg Subst.: 0.381 ccm N (24°, 748 mm). —  $C_{11}H_{15}ON$  (177.1). Ber. N 7.91. Gef. N 8.03.

Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität und Wolfen, Wiss. Laborat. d. Farbenfabrik der I.G. Farbenindustrie A.-G., Juli 1932.

**294. E. Clar und A. Guzzi: Die Synthese des 1,9,5,10-Di-[perinaphthyl]-anthracens (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, 18. Mitteil.).**

[Aus d. Istituto di Chimica G. Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 24. August 1932.)

Mit den 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diylen<sup>1)</sup> wurden Kohlenwasserstoffe der Anthracen-Reihe bekannt, deren Verhalten das von Diradikalen ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sie durch Einführung von Chloratomen an den *meso*-Stellungen unempfindlicher und stabiler gemacht werden können. Wir berichten nun im folgenden über einen anderen tiefgefärbten Kohlenwasserstoff der Anthracen-Reihe, bei dem durch besondere *meso*-Substitution die beiden 3-wertigen *meso*-Kohlenstoff-Atome soweit abgesättigt sind, daß er nicht mehr die Reaktionen zeigt, wie sie von einem C-Radikal erwartet werden können. Dennoch zwingen theoretische Überlegungen ihn als ein Diradikal anzusprechen.

Wird 9,10-Di-[ $\alpha$ -naphthyl]-9,10-dioxy-9,10-dihydro-anthracen (I) in Gegenwart einer Spur Pyridin gemischt mit Aluminiumchlorid kurze Zeit erhitzt, so entsteht unter lebhafter Reaktion ein tief grünstichig blauer, in krystallinem Zustand kupferglänzender Kohlenwasserstoff. Nach dieser Synthese können nun 2 Kohlenwasserstoffe entstehen, nämlich II und IV. Wir geben der Formel II den Vorzug, da wir aus dem 1,4-Dimethylderivat von I keinen ähnlichen Kohlenwasserstoff haben erhalten können, wohl aber ein anderes Produkt, über dessen Natur noch nichts Endgültiges ausgesagt werden kann. Ferner müßte sich IV so wie Perylen<sup>2)</sup> mit Maleinsäure-anhydrid kondensieren lassen, es bildet sich jedoch ein endocyclisches, leicht dissoziierbares Additionsprodukt.

Bei dem Versuch, die Verteilung der Doppelbindungen in dem Kohlenwasserstoff zu bestimmen, ist zunächst zu beachten, daß dabei die Perylen-Komplexe keine symmetrischen Naphthalin-Reste enthalten, weshalb z. B. die Formulierung V abzulehnen ist, da die Möglichkeit eines trichinoiden Benzolkernes nach den Untersuchungen des einen von uns<sup>2)</sup> in der Perylen-Reihe ausgeschlossen ist. Desgleichen darf das Ringsystem keinen 2,3-naphthochinoiden Komplex enthalten<sup>3)</sup>, wie beispielsweise in VI. Somit bleibt

<sup>1)</sup> E. Clar u. Fr. John, B. **62**, 3021 [1929], **63**, 2967 [1930], **64**, 981 [1931]; E. Clar, B. **64**, 1676, 2194 [1931], **65**, 503 [1932].      <sup>2)</sup> E. Clar, B. **65**, 846 [1932].

<sup>3)</sup> L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5219 [1930]; E. Clar, B. **65**, 503 [1932].