

setzt sich langsamer. Benzophenon-anil war nach 15 Minuten noch größtenteils unverändert, während die Lösung des Methoxy-benzophenon-anils zu gleicher Zeit merklich aufgehellt, die Lösung des Anisils schon fast entfärbt war.

b) Dieselben Anile und Benzophenon-nitranil wurden mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt, bei 60° (Wasserbad) geschüttelt und die Zeit bis zur Entfärbung bestimmt. Benzophenon-anisil war nach 90 Sekunden entfärbt, Methoxy-benzophenon-anil nach 2 $\frac{1}{2}$ Minuten, Benzophenon-anil nach 5–6 Min. Benzophenon-nitranil war nach 45 Minuten nur teilweise zersetzt (durch Aufarbeiten ermittelt).

c) Dieselben Anile wurden in 5 ccm 90-prozentigem Alkohol gelöst und bei 15° mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Salzsäure versetzt. Entfärbung trat ein beim Anisil nach 4 $\frac{3}{4}$ –5 Minuten, beim Methoxy-benzophenon-anil nach 8 Minuten, beim Benzophenon-anil nach 40 Sekunden. Das Nitranil war nach 15 Minuten nur teilweise zersetzt.

d) α -Naphthyl-phenyl-ke-ton-anil und Benzophenon-naphthil wurden in gleicher Weise in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Entfärbung beim Naphthil in 8 Minuten, beim Anil in 60–65 Minuten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, März 1914.

201. G. Reddellien: Über die Reaktion des Propiophenons mit aromatischen Aminen.

(Studien über Zinkchlorid als Kondensationsmittel. IV.)

(Eingegangen am 9. April 1914.)

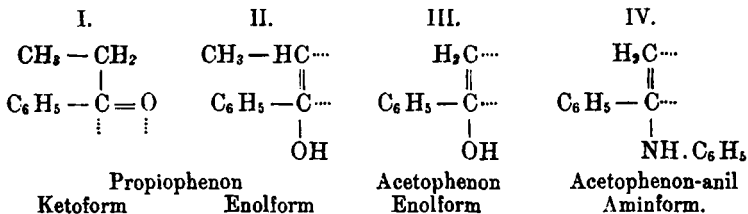
Acetophenon und Anilin reagieren unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht merklich auf einander. Bei Gegenwart von Katalysatoren aber geht eine Reaktion glatt vor sich; eigentümlicherweise erhält man aber, wie ich gezeigt habe¹⁾, je nach der Natur des Katalysators ganz verschiedene Substanzen. Bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren (bezw. halogenwasserstoffsaurem Anilin) erhält man Triphenyl-benzol, bei Gegenwart von Zinkchlorid (bezw. Zinkchlorid-anilin) entsteht Acetophenon-anil, $C_6H_5(CH_3)C:N.C_6H_5$. Läßt man auf Acetophenon-anil aber wieder salzsaures Anilin einwirken²⁾, so bildet sich Dypnon-anil, $C_6H_5.(CH_3)C:CH.(C_6H_5)C:N.C_6H_5$, und weiter wieder Triphenyl-benzol.

Um genaueren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktionen zu gewinnen, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Konrad Weygand

¹⁾ A. 388, 173 [1912].

²⁾ B. 46, 2713 [1913].

das Verhalten des Äthyl-phenyl-ketons (Propiophenons) untersucht. Bei Verwendung von Zinkchlorid-aminsalzen als Katalysatoren wurden normalerweise die Anile des Ketons gewonnen: Äthyl-phenyl-keton-anil, $C_6H_5.(C_2H_5)C:N.C_6H_5$, Schmp. 50° , Äthyl-phenyl-keton-*p*-tolil, $C_6H_5.(C_2H_5)C:N.C_6H_4.CH_3$, Schmp. $72-73^\circ$, Äthyl-phenyl-keton-*p*-anisil, $C_6H_5.(C_2H_5)C:N.C_6H_4.OCH_3$, Schmp. 96° . Von diesen Anilen ist bisher nur das erste von Busch und Fleischmann¹⁾ aus Benz-anilid-imidchlorid und Äthyl-magnesiumbromid als Öl erhalten worden. Ganz abweichend aber war die Wirkung des salzsauren Anilins auf ein Propiophenon-Anilin-Gemisch. Es sollte in Analogie zu obigem Triphenyl-trimethyl-benzol sich bilden. Es entstand aber wie beim Zinkchlorid-anilin Äthyl-phenyl-keton-anil, und zwar in noch größerer Ausbeute, aber nicht so rein. Wurde nun auf reines Äthyl-phenyl-keton-anil salzsaures Anilin einwirken gelassen, so wurde ein dem Dypnon-anil analoger Körper, das Dipropiophenon-anil, $C_6H_5.(C_2H_5)C:(CH_2)C.(C_6H_5)C:N.C_6H_5$, zwar gebildet, doch ging der Prozeß ganz unverhältnismäßig viel schwerer vor sich als beim Aceto-phenon-anil. Während dort die Selbstkondensation sich schon in 5 Minuten bei 160° vollzog, mußte hier 90 Minuten auf 200° erhitzt werden, die Ausbeute war dabei klein. Durch diese Tatsache wird eine schon früher²⁾ gemachte Annahme bekräftigt, daß nämlich bei der Autokondensation des Acetophenons die Enolform $C_6H_5.C(OH):CH_2$ wirksam ist. Denn es ist bei Annahme der Ketoform nicht verständlich, warum durch Einführung einer Methylgruppe in die Seitenkette (Formel I) eine Reaktion so erschwert wird resp. ganz ausbleibt, während die Enolform in diesem Falle ausdrückt, daß die Additionsfähigkeit der Doppelbindung im Acetophenon (III) durch ein an die Doppelbindung herantretendes Methyl (II) erheblich geschwächt wird:

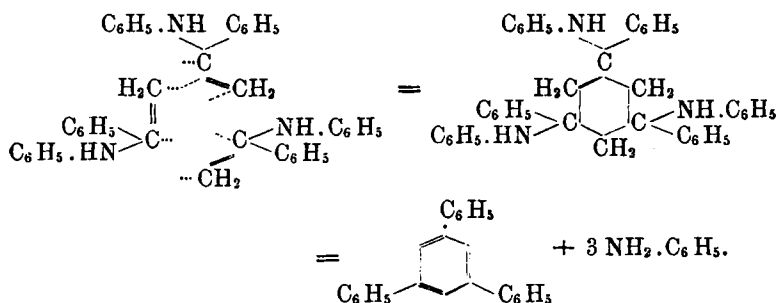


Ebenso liegen die Verhältnisse beim Acetophenon-anil und Propiophenon-anil und deshalb wird analog nicht die Iminform, sondern

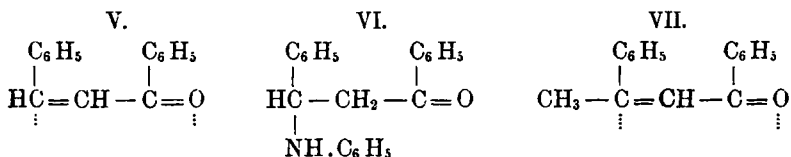
¹⁾ B. 43, 2555 [1910].

²⁾ A. 388, 175 [1912]; vergl. K. H. Meyer, A. 398, 57 [1913].

die Aminform (IV) wirksam sein, wodurch auch der Übergang des Acetophenon-anils in Triphenyl-benzol recht plausibel wird:



Die hemmende Wirkung der Methylgruppe ließ sich an einem ähnlichen Beispiel gut demonstrieren: Benzal-acetophenon (V) gibt mit Anilin bei Zimmertemperatur leicht ein Additionsprodukt¹⁾ (VI):



Die gleiche Reaktion tritt beim Methyl-benzalacetophenon (dem Dypnon, VII) nicht ein, auch nicht beim Erwärmen.

Experimentelles.

(Bearbeitet von Conrad Weygand.)

1. Äthyl-phenyl-keton-anil, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 35 g Propiophenon (Schmp. 15.5°), 75 g Anilin und 2 g Anilin-zinkchlorid wurden im Kohlendioxidstrom 45 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ölige Schmelze mit dem gleichen Volumen Chloroform versetzt, vom ausgeschiedenen Zinksalz filtriert, das Chloroform verjagt und dann im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm ging das Anil bei 169° als hellgelbes Öl über, das beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab bald erstarrte. Schmp. 50° (aus Hexan).

0.1690 g Sbst.: 0.5321 g CO_2 , 0.1077 g H_2O . — 0.1509 g Sbst.: 0.4782 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 86.08, H 7.23.

Gef. » 85.72, 86.43, » 7.13, 7.31.

Das Äthylphenylketon-anil bildet schwach gelbe, fast weiße Nadeln. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am schwersten löst

¹⁾ Tambor und Wildi, B. 31, 352 [1898]; vergl. Thiele, A. 306, 99 [1899].

es sich in Petroläther. Zum Umkrystallisieren wurden die Anillösungen mit Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt. In verdünnter Salzsäure löst sich das Anil bei Zimmertemperatur mit gelber Farbe auf, sehr rasch erfolgt aber dann die hydrolytische Spaltung, welche sich durch Trübung und Entfärbung anzeigt. Als Spaltungsprodukte wurden Propiophenon (das Semicarbazon schmolz bei 173°) und Anilin (Benzanilid, Schmp. 160°) nachgewiesen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anil gelb. An der Luft zerfließt das Anil bald zu einem nach Isonitril riechenden Öle.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung des Anils fiel ein gelber Niederschlag aus, welcher sicher ein salzsaures Salz des Anils war. Jedoch gab die Titration mit Silberlösung keine auf $C_{15}H_{15}N, HCl$ stimmenden Zahlen. Beim Aufheben im Exsiccator verlor das Salz allmählich Chlorwasserstoff, bis nach wenigen Tagen das reine Anil zurückblieb¹⁾.

2. Äthyl-phenyl-keton-*p*-tolil, $C_6H_5.(C_2H_5)C:N.C_6H_4.CH_3$. 20 g Propiophenon, 25 g *p*-Toluidin und 1 g Zinkchlorid-anilin wurden wie bei 1. kondensiert und verarbeitet. Bei 10 mm ging das Anil bei 172° als hellgelbes Öl über, welches bald erstarrte. Schmp. 72–73° (aus Äther).

0.1571 g Sbst.: 0.4960 g CO_2 , 0.1105 g H_2O . — 0.1438 g Sbst.: 0.4522 g CO_2 , 0.0964 g H_2O .

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.02, H 7.68.

Gef. » 86.11, 85.77, » 7.87, 7.50.

Die Eigenschaften des Äthyl-phenyl-keton-tolils sind denen des Anils ganz analog. Nur seine Krystallisationsfähigkeit ist erheblich geringer.

3. Äthyl-phenyl-keton-*p*-anisil, $C_6H_5.(C_2H_5)C:N.C_6H_4.OCH_3$. 15 g Propiophenon und 20 g *p*-Anisidin wurden mit 1 g Zinkchlorid-anisidin 30 Minuten im Kohlendioxid-Strom auf 180–200° erhitzt. Verarbeitung wie bei 1. Bei 11 mm ging das Anil als gelbes Öl bei 205–206° über und erstarrte bald. Schmp. 96° (aus Hexan).

0.1425 g Sbst.: 0.4151 g CO_2 , 0.0884 g H_2O . — 0.1463 g Sbst.: 0.4295 g CO_2 , 0.0903 g H_2O .

$C_{16}H_{17}ON$. Ber. C 80.27, H 7.16.

Gef. » 79.56, 80.06, » 6.95, 6.91.

Das Äthylphenylketon-anisil bildet prächtige, citronengelbe Nadeln, ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Petroläther. Reines Anisil ist an der Luft gut haltbar. Durch verdünnte Salzsäure wird es in Propiophenon (identifiziert durch das Semicarbazon, Schmp. 173–174°) und in Anisidin (Benzoylanisid, Schmp. 154–155°) gespalten.

4. Einwirkung von salzsaurem Anilin.

a) 15 g Propiophenon, 14 g Anilin und 1 g salzsaures Anilin wurden 20 Minuten auf 160–180° erhitzt. Die Schmelze wurde in Benzol gelöst, vom Anilinsalz filtriert, das Benzol verjagt und dann im Vakuum fraktioniert. Erhalten wurden 9.5 g stark verunreinigtes Äthylphenylketon-anil und 2.5 g

¹⁾ Vergl. vorige Abhandlung.

eines bei 18 mm um 240° siedenden, dunkelgelben Öles. Letzteres konnte auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden.

b) 20 g Äthylphenylketon-anil und 1 g salzsaures Anilin wurden 1½ Stunden im Kohlendioxidstrom auf 200° erhitzt, wobei etwas Anilin abdestillierte. Die Schmelze wurde wieder mit Benzol behandelt und darauf im Vakuum fraktioniert; dabei ging zuerst Anilin und unverändertes Anil über. Dann destillierte bei 13 mm zwischen 240° und 250° (hauptsächlich 242–244°) ein sehr zähes, gelbes Öl über (5 g). Es war nötig, das Kühlrohr des Vakuumkolbens mit einem Mantel zu umgeben, der durch Wasserdampf geheizt wurde. Es gelang nicht, das Öl zur Krystallisation zu bringen.

0.1559 g Subst.: 0.5031 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.1680 g Subst.: 0.5104 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₂₁H₂₃N. Ber. C 88.56, H 7.13.
Gef. » 88.01, 88.10, » 6.86, 6.71.

Das Öl gab die typische Anilreaktion mit verdünnter Salzsäure beim Erwärmen¹⁾. Es wurde Anilin abgespalten (identifiziert als Benzanilid, Schmp. 160°) und ein öliges Keton, von dem ein Semicarbazon aber nicht zu erhalten war. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die benzolische Lösung des Öls wurde ein halbfester, gelber Niederschlag erhalten, der aber bald ölig wurde. Das Öl ist nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften sehr wahrscheinlich als (2-Äthyl-phenyl-1-methyl)-vinylphenylketon-anil, C₆H₅(C₂H₅)C:(CH₃)C.(C₆H₅)C:N.C₆H₅, anzusprechen. Einen dem Triphenyl-benzol analogen Kohlenwasserstoff aufzufinden, gelang auch bei öfteren Versuchswiederholungen nicht.

5. Addition von Anilin an Benzal-acetophenon und Dypnon. 5.2 g Benzal-acetophenon und 5.5 g Dypnon wurden je mit 2.3 g Anilin (1 Mol), 80 ccm Alkohol und 5 Tropfen ²/₁-n. Natronlauge versetzt. Im ersten Fall schied sich in Übereinstimmung mit den Angaben von Tambor und Wildi²⁾ bald reichlich (7.3 g nach 24 Stunden) das Benzal-acetophenon-anilin ab, Schmp. 175°. Im zweiten Gefäß entstand auch nach wochenlangem Stehen kein Niederschlag. Auch beim Erhitzen auf dem Wasserbad trat keine merkliche Reaktion ein. Erst bei 180° und bei Zugabe von Zinkchlorid-anilin reagiert das Anilin auf die Doppelbindung des Dypnons unter Bildung von Acetophenon-anil, wie ich vor kurzem³⁾ zeigte.

Leipzig, Chem. Laboratorium der Universität, März 1914.

¹⁾ Vergl. B. 46, 2715 [1913].

²⁾ B. 31, 352 [1898].

³⁾ B. 46, 2716 [1913].