Zurückdrängung von Hydrolyse kurze Zeit mit Salzsäuregas und trockenem Chlorcalcium, filtriert und engt mäßig ein. Beim Erkalten krystallisiert das o-Phenylendiarsinoxychlorid in fast farblosen, vierseitigen Platten vom Schmelzpt. 148° aus. Die Mutterlauge enthält ein sehr leicht lösliches Nebenprodukt, welches nicht näher untersucht wurde. Die Ausbeute an Oxychlorid betrug $17\text{ g} = 55\text{ Proz.}$ der Theorie. Es ist leicht löslich in heißem Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Die Chlorbestimmung wurde durch Titration der durch Wasser hydrolysierbaren Salzsäure und (im gleichen Versuch) durch Fällungsanalyse nach Filtrieren vom entstandenen Verseifungsprodukt ausgeführt.

I. $0,4368\text{ g}$ verbrauchten $27,5\text{ ccm } \frac{1}{10}\text{ n-Kalilauge}$.

II. Dieselben ergaben $0,4044\text{ g AgCl}$.

$0,1780\text{ g}$ verbrauchten $22,89\text{ ccm } \frac{1}{10}\text{ n-Jodlösung (Faktor } 1,0044\text{)}$.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2\text{As}_2$	Gef.	
		I	II
Cl	22,67	22,35	22,8
As	47,92	47,99	—

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

Untersuchungen in der Di- und Triphenylmethanreihe.

I. Über p-Alkylaminobenzophenone;

von *Jakob Meisenheimer, Eugen von Budkewicz* und
Georg Kananow.

(Eingelaufen am 26. Juni 1920.)

Symmetrische 4,4'-Tetraalkyldiaminobenzophenone sind nach der bekannten Methode von W. Michler¹⁾ leicht zugänglich. Versucht man das Verfahren in nahe-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 716 (1876).

liegender Abänderung auch für die Darstellung ungleichartig substituierter Aminobenzophenone nutzbar zu machen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Schon Michler selbst hat in Gemeinschaft mit Ch. Dupertuis¹⁾ vergeblich versucht, durch Wechselwirkung zwischen Benzoylchlorid und Dimethylanilin:

ein *Dimethylaminobenzophenon* zu gewinnen; statt dessen entstand ein Körper von anderer Zusammensetzung, der angegebenen Analyse zufolge *Dimethylaminodibenzoylbenzol*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$. O. Hess²⁾, der den Versuch wiederholte, erhielt ebenfalls kein Dimethylaminobenzophenon oder wenigstens nur ganz geringe Mengen davon, andererseits konnte er aber auch die Michlersche Substanz nicht wiederbekommen. Vielmehr entstand stets als Hauptreaktionsprodukt *Benzoylmonomethylanilin* unter Verdrängung einer Methylgruppe durch den Benzoylrest und Abspaltung von Methylchlorid:

Ein entsprechender Reaktionsverlauf wurde auch bei anderen tertiären Basen beobachtet. *Dimethylaminobenzophenon* entstand bei den Hessschen Versuchen nur in geringer Menge und erwies sich mit der von O. Doebner aus Malachitgrün gewonnenen *p*-Verbindung als identisch. — Eigne Versuche bestätigten uns die Richtigkeit der Angaben von O. Hess. Berücksichtigt man den geringfügigen Schmelzpunktsunterschied zwischen dem sogenannten „*Dimethylaminodibenzoylbenzol*“ von Michler und Dupertuis (55°) und dem *Benzoylmonomethylanilin* (63°), so wird man es (trotz der abweichenden Stickstoffbestimmung) für am wahrscheinlichsten halten, daß auch Michler und Dupertuis nichts anderes als *Benzoylmonomethylanilin* in Händen hatten. Das „*Dimethylaminodibenzoylbenzol*“ ist aus der Literatur zu streichen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1901 (1876).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 685 (1885).

Etwas leichter verläuft die Benzophenonbildung, wenn man an Stelle von Benzoylchlorid *Dialkylaminobenzoylchlorid* auf tertiäre Basen einwirken läßt; *4-Dimethylamino-4'-diäthylaminobenzophenon* läßt sich auf diese Weise gewinnen, doch sind auch in diesem Falle die Ausbeuten so schlecht, daß das Verfahren als Darstellungsmethode nicht in Betracht kommt.

Einen anderen ähnlichen Weg zur Darstellung von Dimethylaminobenzophenon hat O. Fischer¹⁾ angegeben. In Anlehnung an ein von M. Kollarits und V. Merz²⁾ beschriebenes Verfahren zur Darstellung aromatischer Ketone erhitzte er gleiche Gewichtsteile von Dimethylanilin, Benzoesäure und Phosphorpentoxyd im Rohr auf 180—200° und erhielt so beträchtliche Mengen eines zwischen 330 und 340° siedenden Öls, das bei wochenlangem Stehen zum Teil zu bei 38—39° schmelzenden Krystallen erstarrte. Der angegebenen Analyse zufolge haben diese Krystalle die Zusammensetzung eines Dimethylaminobenzophenons.

Es gelang uns nicht, die Ergebnisse O. Fischers wiederzubekommen. Trotz vielfacher Wiederholung erhielten wir bei genauester Einhaltung seiner Vorschrift stets nur ganz geringe Mengen Öl vom angegebenen Siedepunkt, und dieses Öl erstarrte auch in Monaten nicht; der bei weitem größte Teil der angewandten Materialien blieb unverändert oder verharzte.

Die Ursache für unseren abweichenden Befund hat sich nicht feststellen lassen. Es bestand die Möglichkeit, daß O. Fischer für seine Versuche ein weniger reines Dimethylanilin, etwa ein durch Anilin und Monomethylanilin verunreinigtes Präparat, benutzt hatte. Beim Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Dimethylanilin mit Benzoesäure und Phosphorsäureanhydrid wurde indessen nur etwas Benzanilid gebildet und bei Gegenwart

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 958 (1877); diese Annalen 206, 88 (1881).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 5, 447 (1872); 6, 536 (1873).

von Monomethylanilin entstand — in leidlicher Ausbeute — *Benzoylmonomethylanilin* vom Schmelzp. 63°.

In dem Bestreben, die Natur der bei 38—39° schmelzenden Substanz O. Fischers aufzuklären, haben wir sowohl *Benzoylmonomethylanilin* als *p*-Dimethylaminobenzophenon nach O. Fischers Angaben¹⁾, d. h. durch Eintragen in rauchende Salpetersäure, nitriert. Ersteres lieferte dabei *Tetranitromonomethylanilin* vom Schmelzp. 128°, letzteres neben anderem ein *Tetranitromonomethylaminobenzophenon* vom Schmelzp. 175°. O. Fischer erhielt eine Substanz vom Schmelzp. 142°, die er als Dinitrobenzoyldimethylanilin anspricht.

Einige Jahre nach Abschluß obiger Versuche hat K. Neundlinger²⁾ auf Veranlassung O. Fischers dessen Versuche wiederholt. Er kommt wie wir zu dem Ergebnis, daß eine Substanz vom Schmelzp. 38—39° unter den Reaktionsprodukten nicht aufzufinden ist. Als Hauptprodukt entsteht nach Neundlinger unter etwas gemilderten Bedingungen *Benzoylmonomethylanilin*, daneben *p*-Dimethylaminobenzophenon und *Tetramethyldiaminodiphenylmethan*. Aus unseren und Neundlingers Versuchen ergibt sich also übereinstimmend, daß ein *Dimethylaminobenzophenon* vom Schmelzp. 38—39° nicht existiert. Ebenso ist das *Dinitrodimethylaminobenzophenon* vom Schmelzp. 142° aus der Literatur zu streichen.

O. Fischer³⁾ hat sein Verfahren auch auf *Dimethylo-toluidin* übertragen und gleichfalls die Bildung eines Benzophenons festgestellt. Beim Nacharbeiten seiner Vorschrift konnten wir die tatsächlichen Angaben bestätigen, nur fanden wir den Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle um einige Grade höher (79 statt 67°). Der Körper ist aber nicht, wie O. Fischer meint, *4-Dimethyl-*

¹⁾ Diese Annalen 206, 90 (1881).

²⁾ Diese Annalen 409, 182 (1915). Die oben beschriebenen Versuche sind bereits in der Dissertation von E. von Budkewicz, Berlin 1908, veröffentlicht.

³⁾ Diese Annalen 206, 91 (1881).

amino-3-methylbenzophenon, $C_6H_5COC_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$, sondern *N-Benzoyl-N-methyl-o-toluidin*, $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)(COC_6H_5)$, wie durch Synthese aus Monomethyl-o-toluidin und Benzoylchlorid leicht bewiesen werden kann. Beim Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit Benzoesäure und Phosphor-pentoxyd tritt also auch nicht Kernsubstitution in *para*-Stellung zur Aminogruppe ein, sondern es wird (wie beim Erhitzen mit Benzoylchlorid) eine Methylgruppe am Stickstoffatom durch den Benzoylrest verdrängt.

Ein sehr gutes allgemeines Verfahren für die Darstellung unsymmetrischer Aminobenzophenone der von uns gewünschten Art ist in einer Patentschrift der *Höchster Farbwerke*¹⁾ aus dem Jahre 1887 beschrieben: Säureanilid, tertiäres Amin und Phosphoroxychlorid werden miteinander erhitzt. Dabei entsteht zunächst ein *Imid-* (oder *Amid-*)*chlorid* (I), welches sich mit dem tertiären Amin zu dem auraminähnlichen *Dimethylaminobenzophenonanil* (II) kondensiert.

Das letztere wird durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Anilin und *p*-*Dimethylaminobenzophenon* gespalten.

Nach diesem Verfahren haben wir *Dimethyl-* und *Diäthylaminobenzophenon* sowie *Dimethyldiäthylaminobenzophenon* in guter Ausbeute und sehr reiner Form gewonnen. Dagegen gelang es nicht, *4,4'-Tetramethyldiamino-3-methylbenzophenon* auf demselben Wege, also aus *p*-*Dimethylaminobenzanilid* und *Dimethyl-o-toluidin* zu gewinnen. Die

¹⁾ D.R.P. 41751. P. Friedländer I, 44 und 47. Die von O. Doebner aufgefundene Bildungsweise des *p*-*Dimethylaminobenzophenons* durch Spaltung von Malachitgrün mit Salzsäure, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2225 (1880), kam für uns nicht in Betracht, da uns nur an einem der Verallgemeinerung fähigen Verfahren gelegen war.

geringe Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-o-toluidins verhindert das Eintreten der gewünschten Umsetzung bei niederer Temperatur. Erhitzt man die genannte tertiäre Base mit Dimethylaminobenzanilid oder auch mit Benz-anilid selbst und Phosphoroxychlorid auf 80°, so tritt zwar unter Temperatursteigerung die Bildung des Imid-chlorids ein, aber das Dimethyl-o-toluidin reagiert bei dieser Temperatur nicht mit, sondern nach dem Zersetzen mit Wasser wird das Anilid im wesentlichen unverändert zurückgewonnen. Steigert man andererseits die Tempe-ratur bis gegen 160°, so setzt eine neue, weit heftigere Reaktion ein, die das Thermometer bis 200° steigen läßt. Bei dieser Umsetzung tritt aber keine Kondensation zum Benzophenonanil ein wie gewöhnlich (II), sondern es er-folgt Abspaltung von *Methylchlorid* und Bildung eines *Amidins* (III):

Die Kernwasserstoffatome des Dimethyl-o-toluidins erweisen sich also auch bei dieser Reaktion als wenig reaktionsfähig. — Beide so gewonnenen Amidine, das [*Methyl-o-tolylamino*]-[*phenylimino*]-*phenylmethan* und das [*Methyl-o-tolylamino*]-[*phenylimino*]-[*p-dimethylaminophenyl*]-*methan*, zeigen die charakteristische Eigenschaft¹⁾ solcher Amidine, sehr beständige und schwer lösliche *Nitrate* zu liefern.

Die Darstellung unsymmetrischer Tetraalkyldiamino-benzophenone nach dem oben beschriebenen Verfahren benötigt als Ausgangsmaterial *p-Dialkylaminobenzoessäuren*. Zu deren Gewinnung haben wir zwei verschiedene Wege benutzt. Wir oxydierten zunächst p-Acettoluid zur p-Acetaminobenzoessäure²⁾ und methylierten die daraus

¹⁾ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1907, 2. Aufl., 1. Teil, S. 623.

²⁾ A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1302 (1876); A. Kaiser, ebenda 18, 2942 (1885).

durch Verseifung gewonnene Aminobenzoesäure mit Dimethylsulfat.¹⁾ Obwohl es uns gelang, die Oxydationsmethode wesentlich zu verbessern, erwies sich doch die Darstellung größerer Mengen von Säure auf diesem Wege als zu mühsam. Die für unsere Untersuchung erforderlichen großen Mengen Material lassen sich viel besser nach einer von W. Michler²⁾ vorgeschlagenen, aber wenig ausgearbeiteten Methode gewinnen. Sie besteht in der Einwirkung von *Phosgen auf Dimethylanilin*. Das Verfahren hat den Nachteil, daß es zum Arbeiten mit dem ungemein giftigen Phosgen zwingt, besitzt aber andererseits den großen Vorzug, in nur einer Operation direkt große Mengen der gewünschten Säure zu liefern. *Diäthylaminobenzoesäure* wird in entsprechender Weise gewonnen, nähere Angaben findet man im Versuchsteil.

Der theoretisch nahe liegende Weg, die Dimethylaminobenzoesäure durch Oxydation von käuflichem *p-Dimethylaminobenzaldehyd* zu erhalten, erwies sich als ungangbar, da dieser Aldehyd durch alle versuchten Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat in wäßriger und Acetonlösung, Kupfer- oder Silberoxyd, Wasserstoffsuperoxyd) entweder gar nicht angegriffen oder völlig zerstört wird.

Die Umwandlung der nach obigem Verfahren gewonnenen Dialkylaminobenzoesäuren in ihre *Anilide* erfolgt über die Säurechloride. Anfänglich bedienten wir uns zur Darstellung der letzteren des Phosphorpentachlorids, doch stellte sich bald heraus, daß nur bei Verwendung geringer Materialmengen (2—5 g) auf diesem Wege reine Produkte und gute Ausbeuten zu erzielen waren. Sobald die Versuche in größerem Maßstabe durchgeführt wurden, entstanden sehr schwer zu reinigende, phosphorhaltige Rohprodukte. Als bestes Chlorierungsmittel erwies

¹⁾ A. v. Baeyer, diese Annalen 354, 194 (1907).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 400 und 1912 (1876).

sich Phosgen¹⁾, das glatt nach folgender Gleichung reagiert:

Die weitere Umwandlung in die Anilide macht keine Schwierigkeiten.

Versuchsteil.

Einwirkung von Benzoesäure auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd.

Erhitzt man gleiche Gewichtsteile Dimethylanilin, Benzoesäure und Phosphorpentoxyd genau nach O. Fischers²⁾ Angaben im zugeschmolzenen Rohr oder auch im offenen Kolben, so erhält man nach dem Erkalten eine dunkelbraune, zähflüssige Masse, die in 2 Schichten geschieden ist. Die untere Schicht besteht wesentlich aus Phosphorsäure, die andere enthält die Hauptmenge der organischen Substanz. Letztere löst sich nur schwierig und langsam in Äther, leichter in Chloroform; unterwirft man die Lösung nach dem Herauswaschen der Benzoesäure mit Natronlauge der Destillation, so geht über 300° nur wenig über, etwa 10 Proz. vom angewandten Dimethylanilin, während Fischer aus 100 g des letzteren 60 g Öl erhielt, und das dunkelgelbe Destillat erstarrt auch bei monatelangem Stehen nicht. — Über die Bildung krystallisierender Produkte unter etwas veränderten Bedingungen nach den Angaben von Neundlinger vergleiche man den theoretischen Teil.

Nitrierung von p-Dimethylaminobenzophenon.

7 g p-Dimethylaminobenzophenon werden sehr vorsichtig in 50 ccm rauchende Salpetersäure unter guter Kühlung eingetragen. Dann gießt man in viel kaltes

¹⁾ F. Hofmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 1986 (1908). — H. Staudinger und R. Endle, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1046 (1917), haben mit gutem Erfolg Thionylchlorid verwendet.

²⁾ Diese Annalen 206, 89 (1881).

Wasser, preßt die bald erstarrende Masse auf Ton ab und krystallisiert aus Eisessig um. Man erhält blaßgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 175—175,5°.

0,1569 g gaben 0,2465 CO₂ und 0,0375 H₂O.
 0,1718 g „ 0,2704 CO₂ „ 0,0376 H₂O.
 0,1756 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 21° u. 760,5 mm Druck.
 0,1800 g „ 28,0 „ Stickgas bei 19,5° u. 768 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₉ N ₅ O ₆	Gef.
C	42,94	42,85; 42,93
H	2,32	2,67; 2,45
N	17,94	17,76; 18,03

Die Substanz ist also *Tetranitromonomethylaminobenzenphenon*, wahrscheinlich von der Konstitution

Die Bildung entspricht durchaus der des Tetranitromonomethylanilins aus Dimethylanilin. Die Ausbeute ist schlecht (2,5 g). In der Mutterlauge sind noch eine ganze Anzahl anderer gut krystallisierender Nitroderivate enthalten, die nicht untersucht wurden.

Wird *Benzoylmonomethylanilin* in ähnlicher Weise nitriert, dabei aber schließlich auf 60—70° erwärmt, so entsteht *Tetranitromonomethylanilin* vom Schmelzp. 128°. Als wir nach O. Hess mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpeter (2 Mol) nitrierten, erhielten wir als Hauptprodukt *Dinitrobenzoylmonomethylanilin* vom Schmelzp. 138°, während O. Hess 136° angibt.

Einwirkung von Benzoesäure auf Dimethyl-o-toluidin bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd.

Je 40 g Dimethyl-o-toluidin, Benzoesäure und Phosphorpentoxyd wurden im Erlenmeyerkolben 6 Stunden lang auf 180—205° erhitzt, die erhaltene Schmelze mit Wasser und Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und destilliert.

Zwischen 300 und 360° gingen 15 g gelbes Öl über, der Rückstand verkohlte. Das Destillat wurde im Vakuum nochmals destilliert, der zwischen 190 und 200° aufgefangene Hauptteil erstarrte nach kurzem Stehen. Durch Umkrystallisieren aus Äther oder Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 79–80° (O. Fischer:¹⁾ 67°).

0,1470 g gaben 0,4315 CO₂ und 0,0898 H₂O.

0,1779 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 20° u. 769,5 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₅ NO	Gef.
C	79,95	80,06
H	6,71	6,83
N	6,24	6,25

Große, farblose Krystalle. O. Fischer²⁾ hielt die Substanz für *3-Methyl-4-dimethylaminobenzophenon*, in Wirklichkeit aber liegt *N-Benzoyl-N-methyl-o-toluidin* vor. In den Analysenzahlen weichen beide Stoffe nur unmerklich voneinander ab, die Konstitution ergibt sich aber mit Sicherheit aus der Synthese: Man erhitzt ein Gemisch von Monomethyl-o-toluidin (3 g) und Benzoylchlorid (4 g) miteinander kurz zum Sieden, gießt in kaltes Wasser und krystallisiert dies rasch erstarrende Öl aus Äther um. Ausbeute: 4,5 g. — Dieselbe Substanz ist von G. D. Lander³⁾ auf anderem Wege erhalten und als Prismen vom Schmelzp. 65–66° beschrieben worden.

Die Darstellung des p-Dimethyl- und -diäthylaminobenzophenons

haben wir im engsten Anschluß an die schon erwähnte Patentschrift⁴⁾ der Höchster Farbwerke durchgeführt. Bei Verwendung von 100 g Benzanilid fanden wir es zweckmäßig, die Temperatur nicht, wie die Vorschrift sagt, bis höchstens 120°, sondern ruhig bis 180° steigen zu lassen. Das Reaktionsgemisch trugen wir in ver-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 686 (1885).

²⁾ Diese Annalen 206, 91 (1885).

³⁾ Zentralbl. 1903, I, 833.

⁴⁾ D.R.P. 41751. P. Friedländer I, 45.

dünnte heiße Salzsäure ein und zerlegten so das primär gebildete Anil. Die Ausbeute ließ sich durch Eindampfen der Mutterlauge der ersten Krystallisation und erneutes Abstumpfen der Säure noch beträchtlich erhöhen. Sie betrug für die Dimethylverbindung 70—75, für die Diäthylverbindung bis 90 Proz. der Theorie. Den Schmelzpunkt der Diäthylverbindung fanden wir etwas höher als bisher angegeben, bei 79—81°. Beide Benzophenone lassen sich unzersetzt im Vakuum destillieren.

[Methyl-o-tolylamino]-[phenylimino]-phenylmethan.

25 g Benzanilid, 50 g Dimethyl-o-toluidin und 25 g Phosphoroxychlorid werden am Steigrohr auf 160° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt die rot gewordene Flüssigkeit lebhaft zu sieden, das Thermometer steigt von selbst auf 190—200° und bleibt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde dort stehen. Man läßt erkalten, übergießt mit Natronlauge und treibt das unangegriffene Toluidin mit Wasserdampf ab. Das hinterbleibende gelbe Öl wird in Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge kocht bei etwa 15 mm Druck unscharf zwischen 225 und 235° (27 g), durch nochmaliges Destillieren erzielt man keine Verbesserung. Das erhaltene gelbe Öl zeigt keine Neigung zum Krystallisieren. Man löst es daher in 15prozentiger Salzsäure; nach kurzer Zeit beginnt sich das Chlorhydrat in farblosen Krystallen abzuscheiden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Äther erhält man es ganz rein.

0,1328 g gaben 0,3644 CO₂ und 0,0781 H₂O.

0,1246 g „ 9,3 ccm Stickgas bei 23,5° und 763 mm Druck.

0,1703 g verbrauchten 5,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₁ N ₂ Cl	Gef.
C	74,84	74,84
H	6,28	6,57
N	8,34	8,38
Cl	10,53	10,41

Schmelzp. 250° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Das *Nitrat* krystallisiert ebenfalls sehr gut. Es ist in Wasser schwerer löslich als das Chlorhydrat und krystallisiert aus, wenn man die Mutterlauge des Chlorhydrats mit Salpetersäure versetzt. Es läßt sich aus der etwa 50-fachen Menge Wasser umkrystallisieren und schmilzt dann bei 207° unter Zersetzung.

0,1469 g verbrauchten 4,0 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge.

	Ber. für $C_{21}H_{20}N_2 \cdot HNO_3$	Gef.
HNO_3	17,34	17,17.

Zur Gewinnung des reinen Amidins zerlegt man die gereinigten Salze mit Natronlauge, nimmt die Base in Äther auf und trocknet mit Kaliumcarbonat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, das nach langem Stehen erstarrt. Die Krystallmasse wird aus der fünffachen Menge Alkohol umkrystallisiert.

0,1293 g gaben 0,3989 CO_2 und 0,0788 H_2O .

0,1171 g „ 9,8 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{20}N_2$	Gef.
C	83,94	84,14
H	6,71	6,82
N	9,35	9,60

Schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzp. 95° .

p-Acetaminobenzoesäure.

Die Ausbeuten bei der Oxydation des *p*-Acettoluids lassen sich wesentlich verbessern, wenn man die von A. Kaiser¹⁾ gegebene Vorschrift in folgender Weise ändert:

60 g *p*-Acettoluid werden in einem großen Emaille-topf in viel kochendem Wasser gelöst und dazu langsam im Verlaufe von 6 Stunden eine gesättigte Lösung von 210 g Kaliumpermanganat in 3,5 Liter Wasser zugetropft. Während der ganzen Dauer der Operation wird ein

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2942 (1885).

kräftiger Kohlensäurestrom durch die Lösung hindurchgeleitet und das verdampfte Wasser ersetzt. Man läßt erkalten, nimmt einen etwaigen Überschuß von Kaliumpermanganat mit einigen Tropfen Alkohol weg, saugt vom Braunstein ab und dampft die Lösung auf ein Drittel ein. Auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zu der erhaltenen Flüssigkeit fällt die Acetaminobenzoessäure aus. Sie ist noch schwach gelblich gefärbt, zeigt aber nahezu den richtigen Schmelzpunkt und läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren. Die Ausbeute beträgt bis über 90 Proz. der Theorie. Die Mutterlauge enthält nur Spuren von *p*-Aminobenzoessäure, während nach der Vorschrift von Kaiser die Hälfte der entstandenen Acetaminobenzoessäure der Verseifung anheimfallen soll.

Die Verseifung zur *p*-Aminobenzoessäure gelingt am besten mit Salzsäure: 20 g Acetaminosäure werden mit der 7—8fachen Menge halbkonzentrierter Salzsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren eingedampft. Die Flüssigkeit erstarrt allmählich ($1\frac{1}{2}$ —2 Stunden) zu einer braunen Krystallmasse. Die Verseifung ist zu Ende, wenn eine Probe sich klar in Wasser löst, andernfalls muß das Eindampfen mit Salzsäure wiederholt werden. Nun löst man in 70 ccm Wasser, filtriert und fällt mit Natriumacetat. Ausbeute 70—75 Proz. der Theorie. Durch Eindampfen zur Trockne, Auskochen mit Alkohol und Einengen der alkoholischen Lösung kann man die Ausbeute um weitere 10—20 Proz. erhöhen.

Noch schneller, aber anscheinend nicht so glatt gelingt die Verseifung beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, sehr langsam dagegen selbst mit konzentrierter Sodalösung. So erklärt sich der günstige Einfluß des Kohlensäurestroms bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Beim Kochen mit Salzsäure erleidet die Aminobenzoessäure eine allmähliche Spaltung in Anilin und Kohlendioxyd; daher empfiehlt es sich nicht, für die Verseifung größere Mengen als 20 g auf einmal in Arbeit

zu nehmen, damit die Operation nicht zu lange Zeit in Anspruch nimmt. In anderer, nicht aufgeklärten Weise wird p-Aminobenzoesäure beim Kochen mit Natronlauge zerstört: Als 1 g Säure mit 30 ccm 15prozentiger Natronlauge 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht war, entstand mit Essigsäure keine Fällung mehr, doch war auch kein Anilin nachweisbar.

Methylierung der Aminobenzoesäure.¹⁾

65 g Aminobenzoesäure werden in 320 ccm Natronlauge (enthaltend 19,5 g = 1 Mol Natriumhydroxyd) gelöst und mit 65 g Dimethylsulfat versetzt; die Masse erstarrt nach einiger Zeit unter geringer Erwärmung zu einem dicken Brei, der hauptsächlich aus Monomethylaminobenzoesäure besteht. Er wird unter gelindem Erwärmen nochmals in der gleichen Menge Natronlauge gelöst und wieder mit 65 g Dimethylsulfat versetzt, wobei die Temperatur weiter ansteigt. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Säure abgesaugt; sie ist noch ziemlich unrein, ihr Schmelzpunkt liegt um etwa 20° zu tief. Aus der Mutterlauge davon wird durch Natriumacetatlösung ein Gemenge von unreiner Dimethylaminosäure mit ihrem Methylester ausgefällt. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert, die Mutterlauge zur Trockne verdampft und der Rückstand noch einmal methyliert. Der entstandene Ester kann durch Kochen mit Natronlauge zur Säure verseift werden. Die Gesamtausbeute an reiner *Dimethylaminobenzoesäure* beträgt nicht mehr als 50–60 Proz. der Theorie. A. v. Baeyer gibt, ohne sein Verfahren näher zu beschreiben, seine Ausbeute auf 70 Proz. an. Versuche mit Methyljodid²⁾ gaben noch unbefriedigendere Resultate.

Den Vorzug vor dem oben beschriebenen Verfahren verdient die

¹⁾ Vgl. A. v. Baeyer, diese Annalen 354, 194 (1907).

²⁾ W. Michler, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 401 (1876).

Darstellung der Dimethylaminobenzoessäure aus Dimethylanilin und Phosgen.

Die Vorschrift von W. Michler¹⁾ haben wir in folgender Weise abgeändert: 100 und 150 g Dimethylanilin werden in zwei weithalsige Erlenmeyerkolben *A* und *B* eingegossen und beide Kolben durch ein 1 cm weites, doppelt gebogenes Glasrohr miteinander verbunden. In den Kolben *A*, der 100 g Dimethylanilin enthält, führt ein weites Gaseinleitungsrohr, das, um Verstopfung zu vermeiden, 1—2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel endet, das Verbindungsrohr dagegen taucht in dem Kolben *B* in die Flüssigkeit ein. Man erwärmt beide Kolben auf 60—70° und leitet dann im Verlaufe von 2 Stunden 50 g Phosgen ein, die man aus einer Glasflasche langsam absieden läßt. Nach kurzer Zeit beginnt der Inhalt des Kolbens *A* sich blau zu färben, die Flüssigkeit wird dick und erstarrt schließlich zu einer festen Masse; man erhöht die Temperatur auf 80—100°. Das Phosgen wird größtenteils im ersten Kolben aufgenommen, daher bleibt der Inhalt des Kolbens *B* meist bis zum Ende der Reaktion flüssig. Wenn alles Phosgen eingeleitet ist, erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde im siedenden Wasserbade, läßt erkalten und versetzt den Inhalt beider Kolben auf einmal mit je $\frac{1}{2}$ Liter Wasser; dabei entsteht eine stürmische Reaktion mit starker Phosgenentwicklung (Vorsicht!). Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gehen die Krystalle allmählich in Lösung. Man macht nun stark alkalisch und treibt das Dimethylanilin mit Wasserdampf ab; 185 bis 190 g davon werden zurückgewonnen.

Im Destillationsrückstand scheiden sich beim Erkalten häufig große Krystalle des Natriumsalzes der Dimethylaminbenzoessäure aus. Man verdünnt mit so viel Wasser, daß diese Krystalle in Lösung gehen und filtriert von 10—12 g einer festen, tief blau gefärbten Masse (*Tetramethyldiaminobenzophenon*) ab. Es empfiehlt sich,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 400 (1876).

diese Masse mit Wasser auszukochen, um das fest anhaftende Natriumsalz der Säure herauszulösen. Im Filtrat wird die Dimethylaminobenzoessäure mit Essigsäure ausgefällt und im Trockenschrank getrocknet. Die Säure ist zwar noch schwach blau gefärbt, aber für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 50 g.

Die *Diäthylaminobenzoessäure*¹⁾ haben wir in entsprechender Weise gewonnen. Wir hielten die Reaktionstemperatur bei 50°, die Ausbeute war etwas schlechter.

p-Dimethylaminobenzanilid.

Dimethylaminobenzoessäure wird in der Kugelmühle auf dem siedenden Wasserbade 1 Stunde lang mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Sand verrieben, das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert und das hinterbleibende *Chlorhydrat des Dimethylaminobenzoylchlorids*²⁾ mit überschüssigem Anilin in absolut ätherischer Lösung umgesetzt, gleichfalls in der Kugelmühle. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei ein Teil der Nebenprodukte unlöslich zurückbleibt, und dann das Anilid mit Natriumacetat ausgefällt. Das so gewonnene Rohprodukt ist recht unrein und muß noch 1—2 mal aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeuten sind wechselnd und um so schlechter, je größere Mengen man in Arbeit nimmt. Bezüglich der zahlreichen Einzelversuche sei auf die Dissertation von G. Kananow³⁾ verwiesen. Viel besser gelingt die Darstellung des Anilids mit Hilfe von Phosgen:

In einem 2 Liter-Rundkolben *A* werden 25 g Dimethylaminobenzoessäure mit einer Mischung von 1 Liter

¹⁾ W. Michler u. A. Gradmann, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1912 (1876).

²⁾ Dieses ist kürzlich von H. Staudinger u. R. Endle (Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1046 [1917]) mit Hilfe von Thionylchlorid rein dargestellt worden.

³⁾ Berlin 1909, S. 36.

Benzol und 50 g Phosgen übergossen; auf den Kolben setzt man einen Rückflußkühler, der durch ein weites, gebogenes Glasrohr mit dem oberen Ende eines zweiten Rückflußkühlers verbunden ist, der auf einem ebenfalls mit 25 g Dimethylaminobenzoesäure und 1 Liter Benzol (ohne Phosgen) beschickten Kolben *B* sitzt. Beide Kolben sind außerdem mit Glasröhren versehen, welche man mit Schlauch und Quetschhahn beliebig öffnen oder verschließen kann. Das Rohr vom Kolben *B* steht mit einem Erlenmeyer *C* in Verbindung, in dem sich Dimethylanilin zur Absorption etwa entweichenden Phosgens befindet. Nun wird das Rohr von *A* geschlossen, Kolben *B* mit Eis gekühlt und Kolben *A* allmählich im Wasserbade erwärmt. Schließlich wird eine Stunde gekocht, wobei sich die Säure bei weitem nicht vollständig löst; dann stellt man das Kühlwasser im Rückflußkühler *A* ab und läßt das Benzol mit dem noch vorhandenen Phosgen über beide Kühler nach *B* hinüber destillieren. Nachdem 150—200 ccm überdestilliert sind, kühlt man Kolben *A* mit Eis, verbindet das Rohr von *A* mit Kolben *C*, schließt das Rohr von *B*, erwärmt den Kolben *B* und läßt zum Schluß wieder 200 ccm Benzol von *B* nach *A* zurückdestillieren. Man wiederholt die ganze Operation mit dem Kolben *A* noch einmal, trennt ihn von *B*, setzt zu der noch warmen Lösung vorsichtig unter starkem Schütteln 50 g Anilin und kocht etwa 1 Stunde lang unter Rückfluß. Die ganze Flüssigkeit erstarrt bald zu einem dicken Brei. Inzwischen kocht man den Kolben *B* am aufrechten Kühler, auch wieder eine Stunde, legt dann den Kühler um und destilliert 100 ccm Benzol nebst Phosgen in das auf 60—90° erhitzte Dimethylanilin im Kolben *C*. Das vorgelegte Dimethylanilin liefert bei der Verarbeitung 10—20 g Dimethylaminobenzoesäure. Mit Kolben *B* wird wieder genau wie mit Kolben *A* verfahren.

Der Inhalt beider Kolben wird vereinigt, mit Natronlauge übersättigt, zuerst das Benzol und nachher das

Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Im Rückstand bleibt ein gelbrotes Öl, das rasch erstarrt. Es wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde mit verdünnter Salzsäure digeriert. Das Anilid geht in Lösung, Diphenylharnstoff (bis zu 20 g) bleibt ungelöst. Das Filtrat wird mit Natriumacetatlösung versetzt, dabei fällt das Anilid fest und nahezu rein aus. Ausbeute 40 g vom Schmelzpunkt 180° . — Das alkalische Filtrat vom rohen Anilid und Diphenylharnstoff, welches die unangegriffene Dimethylaminbenzoesäure als Natriumsalz enthält, wird mit Essigsäure gefällt, man gewinnt so 20—25 g dieser Säure zurück.

Das *p*-Dimethylaminobenzanilid krystallisiert in fast farblosen Nadeln; es löst sich in etwa 25 Teilen kochendem Alkohol, ähnlich leicht in heißem Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und Benzol und sehr schwer in Äther. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 182° . H. Staudinger und R. Endle¹⁾ geben 182 — 183° , H. Rivier und Ch. Schneider²⁾ neuerdings 181 — 182° an.

0,1228 g gaben 0,3381 CO_2 und 0,0760 H_2O .

0,1162 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 24° und 765 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gef.
C	74,94	75,09
H	6,71	6,92
N	11,69	11,70

p-Diäthylaminobenzanilid

wurde mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in ähnlich schlechten Ausbeuten wie die Methylverbindung gewonnen. Es ist in Alkohol leichter löslich als jene und krystallisiert daraus in kleinen glänzenden Schuppen oder feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 122 — 123° .

0,1802 g gaben 0,8616 CO_2 und 0,0875 H_2O .

0,1339 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 18° und 771 mm Druck.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Centralbl. 1920, I, 630.

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$	Gef.
C	76,05	75,75
H	7,51	7,52
N	10,47	10,54

4,4'-Dimethyldiäthyldiaminobenzophenon.¹⁾

75 g Dimethylaminobenzanilid werden mit 150 g Diäthylanilin und 75 g Phosphoroxychlorid am Steigrohr auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt. Die dicke, braun gefärbte Flüssigkeit wird dann vorsichtig mit Wasser und konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Man macht nun alkalisch, bläst alles Anilin und Diäthylanilin mit Wasserdampf ab, nimmt die zurückbleibende, nicht ganz feste Masse mit Äther auf und trocknet die Lösung mit Kaliumcarbonat. Während des Trocknens scheidet sich manchmal etwas unverändertes Anilid in Krystallen ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers fängt der Rückstand gewöhnlich an zu krystallisieren, die Ausbeute beträgt bei gut verlaufenden Versuchen bis 85 Proz. der Theorie (75 g). Das Rohprodukt schmilzt bei 85–90° und ist stets blau oder rot gefärbt; durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 92–94°, die Farbe aber verschwindet nicht vollständig.

Falls das Rohprodukt nicht von selbst krystallisiert, destilliert man es am besten im Vakuum. Es siedet bei 10 mm Druck um 300°. Um die übergelende Flüssigkeit genügend dünnflüssig zu erhalten und eine Verstopfung des Ablaufrohres zu vermeiden, senkt man die Vorlage in einen großen Topf mit kochendem Wasser. Das Destillat versetzt man mit wenig Äther; dann krystallisiert nach eintägigem Stehen das Keton rein weiß aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Dimethyldiäthyldiaminobenzophenon ganz rein vom Schmelzp. 93–95°. Es ist in Benzol sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff und Alkohol

¹⁾ D.R.P. 44077. P. Friedländer II, 24.

etwas schwerer und in Äther noch weniger leicht löslich. — Aus der ätherischen Mutterlauge können noch beträchtliche Mengen des Benzophenons durch Reinigung über das Pikrat erhalten werden.

Das *Pikrat* wird am besten durch Vermischen konzentrierter alkoholischer Lösungen beider Komponenten dargestellt. Es fällt in gelben Krystallen aus und läßt sich aus viel kochendem Alkohol umkrystallisieren. Große gelbe Nadeln vom Schmelzp. $178,5^{\circ}$.

0,1275 g gaben 0,2882 CO_2 und 0,0604 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$	Gef.
C	57,10	57,37
H	5,18	5,30

[*Methyl-o-tolylamino*]-[*phenylimino*]-[*p*-*dimethylaminophenyl*]-*methan*.

5 g Dimethylaminobenzanilid, 10 g Dimethyl-o-toluidin und 5 g Phosphoroxychlorid werden im Ölbad auf 150 bis 155° erhitzt und die Ölbadtemperatur $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dieser Höhe erhalten. Die nach dem Erkalten ganz feste Masse wird mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann macht man alkalisch und treibt das überschüssige Toluidin mit Dampf ab. Das verbleibende Öl wird mit Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Den Rückstand — 7—8 g — löst man in wenig Alkohol und läßt zur Krystallisation stehen. Man erhält 4 g farbloser Krystalle, deren Schmelzpunkt durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol sich auf 132° erhöht.

0,1300 g gaben 0,3817 CO_2 und 0,0879 H_2O .

0,1377 g „ 14,6 ccm Stickgas bei $23,5^{\circ}$ u. 766 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3$	Gef.
C	80,39	80,08
H	7,34	7,56
N	12,27	12,00

Leicht löslich in Äther, Benzol, schwerer in Alkohol.