Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

(Eingelaufen den 28. März 1877.)

88. Ammoniakderivate des Benzophenons und Acetons;
von M. Pauly.

Auf Anregung des Herrn Prof. W. Heintz und im Anschlusse an dessen bereits früher veröffentlichte Untersuchung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton unternahm ich es, die Reihe der durch diese Untersuchungen gewonnenen neuen und interessanten Verbindungen in einer gewissen Richtung zu vervollständigen und vor Allem zu untersuchen, ob und in wiefern die primären Aminbasen bezüglich ihres Verhaltens gegenüber den Ketonen mit dem Ammoniak Uebereinstimmung zeigen.

In den vorliegenden Untersuchungen habe ich mir daher die Aufgabe gestellt, substituirte Ammoniakde an Stelle des Sauerstoffs in den Ketonrest einzuführen und hierbei ein besonderes Augenmerk einerseits auf Anilin und Aceton, andererseits auf Benzophenon und eine Reihe aromatischer Amine gerichtet. Hierbei schien es mir von Vortheil, zunächst die letztere Klasse von Verbindungen in's Auge zu fassen, weil das Benzophenon als verhältnißmäfsig fest constituirte Verbindung die Bildung von Condensationsproducten bei höherer Temperatur und mit ihnen complicirte Verbindungen mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ausschließt. So hoffte ich an der Hand dieser einfacheren Verbindungen auf Analogieen bei dem

Aceton schliessen und dadurch die hier jedenfalls vorhandenen complicirten Verhältnisse leichter verstehen zu können.

I. Ammoniakderivate des Benzophenons.

Die von W. Heintz angegebene einfache und bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton von gutem Erfolge begleitete Methode der directen Einwirkung beider Körper lieferte hier, selbst bei hoher Temperatur, ein völlig negatives Resultat. Ich verzichte deshalb darauf, all' die mislungenen Versuche mitzuthemen und gehe sogleich zu der mit gutem Erfolge begleiteten Einwirkung des Anilins auf das Chlorid des Benzophenons über.

A. Behr *), der das Benzophenonchlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ zuerst darstellen lehrte, deutet bereits die grofse Reactionsfähigkeit desselben an und weist u. A. auf die mit grofser Energie stattfindende Einwirkung desselben auf alkoholisches wie trockenes Ammoniak hin, eine Beobachtung, auf welche ich übrigens später zurückkommen werde. So schien mir dieses Präparat der geeignetste Ausgangspunkt, um den Benzophenonrest $C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_5$ in Anilin u. s. w. einzuführen.

Zur Darstellung des Benzophenonchlorids wurde im Allgemeinen die später von Kekulé und Franchimont **) angegebene Methode angewandt.

Die Ausführung des Versuches selbst geschieht am Besten durch directes Eintragen von 1 Mol. Benzophenonchlorid in circa 4 Mol. wasserfreies und rectificirtes Anilin. Man vermischt beide Flüssigkeiten auf einmal und sorgt durch gute Abkühlung für Milderung der ziemlich heftigen Reaction. Der Kolbeninhalt erstarrt hierbei unter Braunfärbung zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Erkalten mittelst Wasser und Aether in Lösung gebracht wird.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 415.

**) Daselbst 5, 908.

Nachdem beide Schichten von einander getrennt, setzt die ätherische Lösung beim freiwilligen Verdunsten bald kleine, gelbe, viereckige Tafeln ab, während der wässrige Theil nur salzsaures Anilin enthält. Durch Alkoholzusatz zu der ätherischen Lösung läßt sich noch ein gröfserer Theil der neuen Verbindung gewinnen. Die hierbei resultirende Mutterlauge selbst wurde zu einer weiteren Untersuchung vorläufig bei Seite gesetzt.

Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Alkohol stellt die gewonnene Anilinbenzophenonverbindung schöne, fast quadratische Blättchen von citronengelber Farbe dar; dieselben sind in der Kälte ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, lösen sich dagegen leicht in der Wärme darin auf. Leicht löslich sind sie ferner in Anilin, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Aus der ätherischen Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten sehr schön ausgebildete, grofse, fast würfelförmige Krystalle ab, die vollkommen durchsichtig sind. Herr Dr. A. Sauer, welcher die Güte hatte, dieselben einer näheren krystallographischen Prüfung zu unterwerfen, theilte mir darüber Folgendes mit :

„Krystallform rhombisch. Die Krystalle haben tafelförmigen Habitus und werden umschlossen von einer Säule, deren Fläche nahezu einen Winkel von 90° ($89^{\circ}15'$) bilden, der basischen Endfläche und dem Makropinakoid. Zwillinge sind sehr häufig und ihre Bildung erfolgt nach dem Gesetz : Zwillingsene das Brachypinakoid. Sie sind gewöhnlich so regelmäfsig ausgebildet, dafs nur die deutlich sichtbare Zwillingsnaht sie von einfachen Krystallen unterscheidet“.

Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung bei 109° (uncorrigirt) zu einem gelben durchsichtigen Oele, das oft lange flüssig bleibt und destillirt bei einer Temperatur, die beträcht-

lich über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegt, ohne erhebliche Zersetzung über.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

1. 0,2675 Grm. Substanz gaben 0,8571 CO_2 und 0,1428 H_2O .
2. 0,2407 " " " 0,7813 " " 0,1256 "
3. 0,2433 " " " 0,7908 " " 0,1275 "
4. 0,2710 " " " 0,8803 " " 0,1439 "
5. 0,2650 " " " 12,3 CC. Stickstoff bei 750,7 MM.
Barometerstand und $10,0^\circ \text{C}$.
6. 0,2355 Grm. Substanz gaben 11,25 CC. Stickstoff bei 750,7 MM.
Barometerstand und $10,0^\circ \text{C}$.

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$	Gefunden					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	88,71	88,61	88,52	88,66	88,59	—	—
H	5,83	5,90	5,79	5,82	5,89	—	—
N	5,46	—	—	—	—	5,47	5,60

Nach den Resultaten dieser Analysen kommt der Verbindung die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$ und nach ihrer Bildungsweise die Structurformel zu :

Entsprechend der Constitution dieser Verbindung erlaube ich mir die Bezeichnung „Diphenylmethylenanilin“ für dieselbe vorzuschlagen.

Bezüglich ihrer Structur ist sie aufzufassen als das Phenylderivat des von Laurent und Gerhardt*) sowie von H. Schiff**) aus Bittermandelöl und Anilin dargestellten Benzoylanilids, von letzterem Ditolidendiphenamin genannt, indem man sich den noch vorhandenen Aldehydwasserstoff des letzteren Körpers durch die Gruppe C_6H_5 ersetzt denken kann :

*) Compt. rend. des trav. de chim. 1850, S. 117.

**) Diese Annalen Suppl. 3, 348.

H. Schiff verdoppelt zwar die Formel des Benzoylanilids, um sie denjenigen der von ihm dargestellten Aethylidenbasen analog zu bilden, indefs scheint mir bei den hier obwaltenden einfachen Verhältnissen kein Grund dazu vorzuliegen.

Verhalten des Diphenylmethylenanilins gegen Säuren, Brom und Platinchlorid.

Verdünnte Säuren lösen das Diphenylmethylenanilin bereits in der Kälte, schneller noch in der Wärme, unter Abscheidung fast farbloser Oeltropfen zu einer schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit auf. Das abgeschiedene Oel, mittelst Aether von der säurehaltigen Flüssigkeit getrennt, erstarrte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zu langen spiefsigen Krystallen, die sich durch Schmelzpunkt und die Eigenschaft, einmal geschmolzen lange flüssig zu bleiben, als Benzophenon erwiesen.

Wurde Salzsäure zur Lösung angewendet, so resultirten beim Verdampfen der Flüssigkeit die charakteristischen blätterigen Krystalle des salzsauren Anilins, die der Controle halber in das Platindoppelsalz verwandelt und der Analyse unterworfen wurden :

0,2501 Grm. Substanz hinterließen 0,0819 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Platin	32,90.	32,74

Das Diphenylmethylenanilin wird hiernach durch Säuren gradeauf in Anilin und Benzophenon gespalten :

Ein gleiches Resultat lieferten schwächere Säuren, wie z. B. Oxalsäure. Concentrirte Salzsäure löst die Verbindung

vollständig zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit auf, die sich indeß beim Verdunsten oder Vermischen mit Wasser unter Abscheidung öligler Tropfen trübt.

Ebensowenig wie Salze des Diphenylmethylenanilins konnte ein Bromderivat desselben nach den gewöhnlichen Bromirungsmethoden erhalten werden.

Um auf die Constitution des Diphenylmethylenanilins noch einiges Licht zu werfen und besonders um zu constatiren, ob es ein Mono- oder Diamin sei, wurde versucht, eine Platinverbindung desselben herzustellen.

Bekanntlich bildet das Platinchlorid mit den freien Aminbasen ebenfalls die charakteristischen Doppelverbindungen und so konnte in diesem Falle möglicher Weise eine Zersetzung in Anilin und Benzophenon verhindert werden.

Setzt man zu einer gesättigten kalten alkoholischen Lösung von Diphenylmethylenanilin eine mäfsig verdünnte alkoholische Lösung von Platinchlorid, so entsteht nach einiger Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich auf Aetherzusatz noch vermehrt. Nach längerem Stehen wurde das Krystallpulver abfiltrirt.

Die Doppelverbindung stellte feine orangegelbe, in heifsem Wasser unter Schwärzung sich lösende Krystalle dar, die mit dem Anilinplatinchlorid identisch zu sein schienen, was durch die folgende Analyse auch bestätigt wurde.

0,2651 Grm. gaben 0,2387 CO_2 und 0,0696 H_2O , hinterliessen 0,0861 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	24,08	24,55
Wasserstoff	2,60	2,91
Platin	32,90	32,50.

Demnach sind die schwach sauren Eigenschaften des Platinchlorids bereits im Stande, das Diphenylmethylenanilin zu spalten.

Diese leichte Zersetzbarkeit legte die Vermuthung nahe,

dafs schon Wasser bei hoher Temperatur eine Spaltung nach der Gleichung :

bewirken könne.

Zum Nachweise dafür wurden einige Gramme Substanz in einem zugeschmolzenen Rohre mit circa der zehnfachen Menge Wasser 10 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten bildete die Verbindung einen öligen Tropfen, der beim Schütteln nicht erstarrte. Als jedoch die Röhre geöffnet und das Wasser entfernt war, verwandelte er sich in eine feste krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisiren die angewandte Substanz quantitativ wieder gewinnen liefs. Wasser bewirkt hiernach keine Spaltung.

Die oben erwähnte, von der Darstellung des Diphenylmethylenanilins resultirende alkoholische ätherische Mutterlauge stellte nach der Verjagung des ihr beigemengten Alkohols und Aethers eine braune syrupartige Masse dar, aus der vorläufig kein krystallinischer Körper isolirt werden konnte. Bei der fractionirten Destillation, die erst mit, dann wegen des hohen Siedepunktes der übergelassenen Destillate ohne Thermometer vollzogen wurde, gingen zunächst überschüssiges Anilin und Benzophenon, dann unter theilweiser Zersetzung des Rückstandes gelbgefärbte ölige Producte über, deren letzte Antheile erstarrten. Auf Alkoholzusatz zu letzteren und nach längerem Stehen schieden sich die bereits bekannten und oben beschriebenen Krystalle des Diphenylmethylenanilins ab; die Mutterlauge enthielt viel Benzophenon.

Einwirkung von Methylanilin auf Benzophenonchlorid.

Da mit Anilin keine Diaminverbindung von der Zusammensetzung :

erhalten wurde, versuchte ich an Stelle des Anilins das Methylanilin auf das Benzophenonchlorid einwirken zu lassen, um wenigstens zu folgendem Methylderivat der nicht erhaltenen Base zu gelangen :

Das zur Reaction verwandte Methylanilin siedete bei 184° bis 185° *) und wurde der Sicherheit halber der Analyse unterworfen.

0,2543 Grm. gaben 0,7335 CO₂ und 0,1937 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78,66	78,53
Wasserstoff	8,42	8,41.

1 Mol. Benzophenonchlorid wurde mit 4 Mol. Methylanilin gemischt; die Reaction ging mit ziemlicher Energie vor sich und das Gemisch erstarrte hierbei zu einer braunen Krystallmasse. Die weitere Behandlung geschah auf die bereits oben beschriebene Weise durch Schütteln mit Aether und Wasser.

Der ätherische Theil setzte beim freiwilligen Verdunsten gelbe blätterige Krystalle ab, die abgesogen und aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 109° des Diphenylmethylanilins zeigten. Bei ihrer näheren Prüfung in Bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Verhalten gegen Säuren zeigte sich eine so große Aehnlichkeit mit der Anilinverbindung,

*) A. W. Hofmann scheint den Siedepunkt des Methylanilins zu hoch angegeben zu haben. In einer Mittheilung (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 706) über Dimethylanilin corrigirt er den Siedepunkt desselben von 202° auf 192°, woraus folgt, daß das Monosubstitutionsproduct niedriger sieden muß. Wie ich mich durch Analysen überzeugt habe, besitzt das bei 192° siedende Dimethylanilin die ihm zukommende chemische Zusammensetzung.

dafs ich nicht umhin konnte, sie als identisch mit letzterer zu betrachten. Dabei war die Ausbeute eine so reichliche und einheitliche, dafs ihre Bildung nicht etwa auf eine geringe Verunreinigung des Methylanilins mit Anilin zurückgeführt werden konnte. Die Analyse bestätigte übrigens das oben Mitgetheilte.

0,2882 Grm. Substanz gaben 0,9357 CO_2 und 0,1536 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	88,71	88,54
Wasserstoff	5,83	5,92.

Die Reaction scheint hiernach in der Richtung verlaufen zu sein, dafs unter Austritt der Gruppe CH_3 die Anilinverbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{10} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gebildet wurde. Der chemische Vorgang wird, da bei der Einwirkung des Methylanilins auf das Chlorid kein Chlormethyl entwichen war, folgender Gleichung entsprechen :

$$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ = \text{C}_{13}\text{H}_{10} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{HCl},$$

wobei demnach das gebildete Chlormethyl noch unzersetztes Methylanilin in salzsaures Dimethylanilin übergeführt hat. Das gebildete Dimethylanilin mufste sich als salzsaures Salz in der wässerigen Lösung vorfinden.

Die aus letzterer durch Kalilauge abgeschiedene Oelschicht wurde mit Aether entfernt und letzterer nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium abdestillirt. Da die Siedepunkte des Methyl- und Dimethylanilins nur um circa 7° differiren, so mufste von vornherein von einer genauen Trennung beider Abstand genommen werden; denn selbst der bei 192° übergehende Theil konnte wegen der bei so kleinen Mengen stets eintretenden Ueberhitzung nur ein Gemisch beider Methylaniline sein.

Zunächst ging bei der Destillation überschüssiges Methylanilin über, dann stieg die Temperatur beständig; bei 192° wurde die Vorlage gewechselt, der Rest ging zwischen 192°

und 196° über. In der Retorte hinterblieb ein geringer schwärzlicher Rückstand.

Das zwischen 192 und 196° übergegangene Destillat wurde zunächst analysirt :

0,2226 Grm. Substanz gaben 0,6438 CO₂ und 0,1788 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	Methyl- anilin	Dimethyl- anilin	
C	78,53	79,33	78,92
H	8,41	9,09	8,79.

Hierauf unterwarf ich das Gemisch von Methyl- und Dimethylanilin einer nochmaligen Destillation und trennte dabei in drei Fractionen. Von diesen ergab die mittlere bei der Analyse die folgenden Resultate :

0,2540 Grm. Substanz gaben 0,7334 CO₂ und 0,2052 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	79,33	79,06
H	9,09	8,97.

Hieraus dürfte wohl mit ziemlicher Gewissheit hervorgehen, daß ein Gemisch von Methyl- und Dimethylanilin vorliegt; der Kohlenstoffgehalt nähert sich in der zweiten Analyse bereits sehr der berechneten Menge. Das erhaltene Dimethylanilin wurde noch durch die Eigenschaft des salzsauren Salzes, welches einen gelblich gefärbten Syrup darstellte, von der krystallinischen salzsauren Verbindung des Methylanilins unterschieden.

Einwirkung von Aethylanilin auf Benzophenonchlorid.

Das zu diesem Versuche verwandte Aethylanilin wurde durch Fractionirung aus dem käuflichen Product bei 192 bis 193° abdestillirt und analysirt.

0,2924 Grm. Substanz gaben 0,8513 CO₂ und 0,2398 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	79,33	79,22
H	9,09	9,10.

Aethylanilin mit Benzophenonchlorid in dem Verhältniß 4 Mol. : 1 Mol. gemischt wirkten ebenfalls mit ziemlicher Energie auf einander ein, ohne indessen eine krystallinische Masse zu bilden.

Die Trennung der gebildeten salzsauren Salze von der Benzophenonverbindung geschah wie oben. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich bald die bekannten gelben Krystalle des Diphenylmethylenanilins ab, wie die Analyse auch bestätigte.

0,8445 Grm. Substanz gaben 1,1208 CO₂ und 0,1808 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	88,71	88,76
H	5,83	5,83.

Die Reaction war augenscheinlich wie beim Methylanilin verlaufen; das gebildete salzsaure Dimethylanilin fand sich auch im wässrigen Theile vor. Durch fractionirte Destillation getrennt ergab die Analyse :

0,2766 Grm. Substanz gaben 0,8120 CO₂ und 0,2394 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	80,53	80,07
H	10,06	9,62.

Die Analyse zeigt, daß auch hier ein Gemisch von Mono- und Diäthylanilin vorliegt.

Einwirkung von Dimethylanilin auf Benzophenonchlorid.

Nach den merkwürdigen Resultaten, die ich bei der Einwirkung von Methyl- und Aethylanilin auf Benzophenonchlorid erhielt, schien es von Interesse, das Verhalten des Dimethylanilins, in welchem sämtliche Amidwasserstoffe des Anilins ersetzt sind, gegenüber dem Benzophenonchlorid zu untersuchen, da möglicherweise unter Abscheidung der beiden CH₃-Gruppen das Diphenylmethylenanilin gebildet werden konnte.

Das hierzu verwandte Dimethylanilin wurde durch mehr-

malige Rectification bei dem von A. W. Hofmann neuerdings angegebenen Siedepunkte 192° gereinigt.

Die Analyse desselben ergab :

1. 0,2763 Grm. gaben 0,8009 CO₂ und 0,2270 H₂O.
2. 0,2879 " " 0,8360 " " 0,2370 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	79,33	79,05	79,20
H	9,09	9,05	9,14.

Das Platinsalz wurde ebenfalls dargestellt, stimmte in seinen Eigenschaften mit den von A. W. Hofmann *) angegebenen überein und ergab bei der Analyse :

- I. 0,5428 Grm. hinterließen 0,1643 Platin.
- II. 0,5219 " " 0,1579 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	30,18	30,27	30,25.

Die sonst unter bedeutender Erwärmung sofort eintretende Reaction liefs hier sehr auf sich warten; das Gemisch konnte vielmehr geraume Zeit ohne merkliche Veränderung sich selbst überlassen werden. Erst beim Erwärmen, was der Vorsicht halber zunächst im Wasserbade bewirkt wurde, färbte sich das Ganze allmähig dunkler, bis endlich nach längerem Erhitzen eine tief dunkelrothe syrupartige Flüssigkeit resultirte, die selbst nach längerem Stehen keine Krystalle abschied.

Obgleich das hierbei gebildete salzsaure Dimethylanilin wegen seiner syrupartigen Beschaffenheit nicht auskrystallisirt war, so wurde dennoch die bis jetzt angewandte Trennungsmethode eingeschlagen und die ätherische und wässrige Lösung für sich untersucht.

Erstere setzt beim freiwilligen Verdunsten bald gelbliche Krystallkrusten ab, die zu Ende in einer dicken klebrigen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 706.

Mutterlauge eingeschlossen waren. Letztere lieferte auf Alkoholzusatz nach mehrtägigem Stehen eine zweite Krystallisation derselben Verbindung.

Aus der gewonnenen Krystallmasse erhält man die reine Verbindung am besten in der Weise, daß man sie aus kochendem Alkohol zweimal umkrystallisiert und bei der zweiten Auflösung mittelst Thierkohle entfärbt. Diese letzte Operation ist geboten, da die Krystalle durch einen hartnäckig anhaftenden gelblichen Farbstoff verunreinigt sind, der ihre Krystallisationsfähigkeit in ziemlichem Maße zu beeinträchtigen scheint. Die mit Thierkohle behandelte Lösung zeigte eine tief violette Farbe, die um so intensiver war, je unreineres Material man anwandte; beim Erkalten lieferte sie schön ausgebildete Krystalle als plattgedrückte, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 132° (uncorr.).

Diese schon auf den ersten Blick vom Diphenylmethylanilin verschiedene Verbindung zeigte auch in ihren Lösungsverhältnissen bedeutende Abweichung von derselben, indem selbst von kochendem Alkohol und Aether bedeutende Quantitäten und außerdem anhaltendes Kochen zur Lösung erforderlich waren. Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen sie dagegen mit Leichtigkeit auf.

Die Analyse der Verbindung war insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als bei der Verbrennung im Luftstrome unvollkommen verbrannte Gase entwichen, so daß die Resultate ziemlich starke Schwankungen zeigten. Erst als die Verbrennung im Schnabelrohr, die Substanz mit pulverigem Kupferoxyd gemischt, ausgeführt wurde, gelang es, einigermaßen stimmende Resultate zu erzielen.

1. 0,3471 Grm. gaben 1,1262 CO_2 und 0,2214 H_2O .
2. 0,2582 " " 0,8170 " " 0,1591 "
3. 0,2098 " " 9,5 CC. Stickstoff bei 740,8 MM. Barometerstand und 14° C.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	88,42	88,51	88,05	—
H	6,66	7,09	6,98	—
N	4,92	—	—	5,21.

Auch die erhaltenen analytischen Resultate lassen demnach auf einen von den früheren Reactionen gänzlich verschiedenen Vorgang schließen. Der hohe Wasserstoffgehalt der neuen Verbindung, deren empirische Formel $C_{21}H_{19}N$ sich durch ein Plus von zwei CH_2 -Gruppen von der des Diphenylmethylenanilins unterscheidet ($C_{19}H_{15}N + 2 CH_2 = C_{21}H_{19}N$), führt zu der Annahme, daß sie nach einer der beiden nachstehenden Gleichungen entstanden ist :

Allerdings ist in diesem Falle die chemische Structur eine vom Diphenylmethylenanilin durchaus verschiedene, was sich jedoch durch das sehr abweichende Verhalten des neuen Körpers rechtfertigen läßt. Welche der beiden angeführten Verbindungen entstanden ist, läßt sich wohl nicht leicht entscheiden.

Der neue Körper bildet mit starken Säuren salzartige Verbindungen, gegen schwache dagegen verhält er sich indifferent.

Das salzsaure Salz stellt ein dickflüssiges farbloses Oel dar, leichter in Alkohol als in Wasser löslich. Kalilauge fällt aus der wässerigen Lösung die freie Basis als weiße Flocken.

Die Verbindungen mit Schwefelsäure und Salpetersäure sind ähnlicher Natur. Oxalsäure dagegen verhält sich in-

different; aus einer alkoholischen Lösung beider krystallisiert die freie Basis unverändert heraus.

Das *Platindoppelsalz*. — Gelbe plattgedrückte Nadeln, die sich aus dem heißen Gemisch der alkoholischen Lösungen des salzsauren Salzes mit der des Platinchlorids beim Erkalten ausscheiden. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, in letzterem dagegen leichter, als in ersterem. Die alkoholische Lösung nimmt bei längerem Kochen eine tief dunkelrothe Färbung an, die von einer geringen Zersetzung herzurühren scheint.

Die Analyse ergab :

1. 0,2448 Grm. gaben 0,4620 CO_2 , 0,0969 H_2O und hinterließen 0,0492 Platin.
2. 0,2765 Grm. gaben 0,5262 CO_2 , 0,1156 H_2O und hinterließen 0,0548 Platin.

	Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Pt}$	Gefunden	
		I.	II. *)
C	51,37	51,46	51,90
H	4,07	4,40	4,64
Cl }	24,42	—	—
N }			
Pt	20,14	20,09	19,82.

Hiernach liegt das Platinsalz eines Monamins von der Formel $(\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ vor.

Die wie oben bemerkt zurückgesetzte wässrige Lösung von tief dunkelrother Farbe schied auf Zusatz von Kalilauge eine ölige, viel Dimethylanilin enthaltende Schicht ab, die durch Destillation im Wasserdampfstrom davon befreit wurde. Der Rückstand, mit Aether aufgenommen, schied eine kleine Menge stark verunreinigter Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol als schöne breite weisse

*) Die Analyse II wurde mit dem umkrystallisirten Platindoppelsalze ausgeführt, bei dem schon eine geringe Zersetzung stattgefunden zu haben schien.

Blättchen erhalten wurden. An der Luft färbten sie sich, besonders im feuchten Zustande, unter geringer Verharzung grün.

Zur Analyse dieser neuen Verbindung zog ich es vor, dieselbe in das gut charakterisirte Platinsalz zu verwandeln.

Das salzsaure Salz, welches hierzu zunächst dargestellt wurde, bildete kleine weisse, leicht lösliche Krystalle von säulenförmigem Habitus.

Das Platindoppelsalz fällt als gelbes schwerlösliches Pulver; die Mutterlauge liefert nach einiger Zeit schöne orangegelbe Krystalle. Der pulverige Niederschlag, der rein genug schien und sich ausserdem beim Versuche, ihn umzukrystallisiren, unter Schwärzung zersetzte, wurde nach sorgfältigem Waschen zur Analyse verwandt.

1. 0,2433 Grm. gaben 0,2698 CO_2 und 0,0894 H_2O , hinterliessen 0,0713 Platin.
2. 0,2303 Grm. gaben 0,2597 CO_2 und 0,0833 H_2O , hinterliessen 0,0677 Platin.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pt}$	Gefunden	
		I.	II.
C	30,49	30,25	30,75
H	3,88	4,08	4,02
N	4,19	4,14	4,15
Cl	31,85	31,57	31,62
Pt	29,59	29,34	29,41
	100,00	99,38	99,95.

Der hohe Stickstoff- und der niedrige Kohlenstoffgehalt der vorliegenden Verbindung läßt darauf schliessen, daß dieselbe eine aus dem Dimethylanilin allein hervorgegangene Verbindung ist, ohne die Gruppe $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ zu enthalten. Wahrscheinlich ist unter dem Einflusse der Reaction des Benzophenonchlorids auf das Dimethylanilin eine Condensation des letzteren in einer Weise vor sich gegangen, die sich wegen der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz nicht feststellen liefs.

Der ursprünglichen Base würde die empirische Formel $C_{17}H_{24}N_2$ zukommen, wenn man dieselbe als ein Diamin betrachten will.

Diphenylmethylenoltoluidin.

3 Mol. festes und entwässertes Toluidin wurden im Kolben eben geschmolzen, 1 Mol. Benzophenonchlorid hinzugefügt und die sofort eintretende Reaction durch Kühlen gemäßiget. Das Gemisch erstarrte hierbei und wurde nach dem Erkalten, wie bereits mehrfach angegeben, mit Aether und Wasser geschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine dickflüssige braune Masse, die keine Spur von Krystallisation zeigte. Da alle Versuche, aus dem Rückstande einen krystallisirten Körper zu gewinnen, fehlschlagen, so wurde versucht, durch fractionirte Destillation eine Trennung von den schmierigen Producten zu ermöglichen.

Hierbei stieg nach dem Verdunsten des Aethers die Temperatur sogleich bis zum Siedepunkte des Quecksilbers und ergab nach der Entfernung des Thermometers ein Destillationsproduct von dicker öligler Consistenz und gelber Farbe, welches ohne zu erstarren tagelang flüssig blieb. Da hiernach der Toluidinbenzophenonverbindung die Eigenschaft zu krystallisiren fehlte, so wurde durch mehrfache Destillation ein möglichst reines Product dargestellt und analysirt.

0,3818 Grm. gaben 1,2335 CO_2 und 0,2117 H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N$	Gefunden
C	88,56	88,27
H	6,27	6,20
N	5,17	—

Hiernach hatte ich die Substanz in ziemlicher Reinheit vor mir; sie stellte ein gelbes dickflüssiges Oel von ziemlichem Lichtbrechungsvermögen dar. Merkwürdig scheint

indess immer der verschiedene Aggregatzustand gegenüber der Anilinverbindung. Man hat es auch hier, wie aus der Analyse hervorgeht, mit einem der letzteren in Bezug auf Structur analogen Körper zu thun :

Salzsäure und andere starke Säuren bewirken ebenfalls eine Spaltung in Toluidinsalz und Benzophenon. Als Beleg hierzu führe ich die Analyse des durch Zersetzung mit Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid gewonnenen Toluidinplatinchlorids an :

0,4114 Grm. Toluidin-Platinchlorid hinterliessen 0,1281 Platin.

	Gefunden	Berechnet
Platin	31,13	31,40.

Diphenylmethylen-naphtylamin.

Das zur Reaction verwandte Naphtylamin wurde durch mehrstündiges Erhitzen auf 180° vom anhängenden Wasser befreit und dann destillirt.

Von der wasserfreien Substanz wurden 3 Mol. in einem Becherglase eben geschmolzen und darauf 1 Mol. Benzophenonchlorid auf einmal hinzugefügt. Die Reaction fand sofort statt, das Gemisch erstarrte unter bedeutender Erwärmung zu einem rothbraunen Kuchen.

Da das gebildete salzsaure Naphtylamin bedeutend schwerer in Wasser löslich ist als das Anilinsalz, so zog ich es vor, das erhaltene Reactionsproduct zu pulvern und mit Aether zu extrahiren. Hierbei blieb, nachdem die Operation 5 bis 6 mal durch je zweistündiges Kochen am Rückflusskühler ausgeführt war, salzsaures Naphtylamin ungelöst zurück.

Die ätherische Lösung schied, auf ein geringes Volum verdampft, eine reichliche Menge kleiner goldschillernder Blättchen ab, die durch Waschen mit Alkohol gereinigt, in letzterem durch Erwärmen gelöst und umkrystallisirt wurden.

So gewonnen bildet das Diphenylmethylen-naphtylamin schöne, goldglänzende, rhombische Blättchen, die in ihren Lösungsverhältnissen große Aehnlichkeit mit der entsprechenden Anilinverbindung zeigen, nur ist die Löslichkeit in Alkohol und Aether etwas geringer.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0,2429 Grm. gaben 0,8007 CO₂ und 0,1233 H₂O.
 II. 0,3183 Grm. gaben 14,0 CC. Stickstoff bei 750,5 MM. Barometerstand und 21,0° C.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₇ N	Gefunden	
		I.	II.
C	89,90	89,90	—
H	5,54	5,64	—
N	4,57	—	4,63.

Hieraus und aus der Fähigkeit, durch Säuren in Naphtylaminsalz und Benzophenon gespalten zu werden, ergibt sich eine dem Diphenylmethylenanilin analoge Constitution:

Einwirkung von Ammoniak auf Benzophenon.

Die bei der Einwirkung des Anilins, Toluidins und Naphtylamins auf Benzophenonchlorid erhaltenen, in ihrer chemischen Structur übereinstimmenden Verbindungen ließen vermuthen, daß das diesen Aminen zu Grunde liegende Ammoniak ein ähnliches Derivat des Benzophenons bilden würde, und habe ich deshalb, sowohl um die Reihe zu vervollständigen, als auch um zu untersuchen, ob das Benzophenon den

W. Heintz'schen Acetonbasen analoge Verbindungen bilde, zunächst die Einwirkung von Ammoniak auf Benzophenon studirt.

Zu diesem Zwecke wurde reines umkrystallisirtes Benzophenon mit einem grossen Ueberschuss wasserfreien alkoholischen Ammoniaks in einem zugeschmolzenen Rohre mehrere Tage auf 180 bis 200° erhitzt.

Der Röhreninhalt hatte eine schwach gelbliche Farbe angenommen; beim Oeffnen machte sich kein Druck bemerkbar. Nachdem das überschüssige Ammoniak nebst dem Alkohol verjagt war, wurde ein Theil des Rückstandes mit Salzsäure behandelt, um eine eventuell gebildete basische Verbindung entweder zu extrahiren, oder, wenn dieselbe zersetzt würde, durch die Gegenwart von Chlorammonium auf eine solche schliessen zu können.

Nachdem vom Benzophenon abfiltrirt war, wurde das Filtrat zur Trockne gebracht; es hinterblieb kein fester Rückstand, so dass wohl angenommen werden darf, dass das Ammoniak sich dem Benzophenon gegenüber unter den mitgetheilten Verhältnissen indifferent verhält.

Dieses Resultat war mir allerdings wahrscheinlich, denn bei der Bildung der Heintz'schen Acetonbasen spielen die mit Sauerstoff verhältnissmässig leicht Wasser bildenden Wasserstoffatome der Methylgruppen des Acetons jedenfalls eine hervorragende Rolle. Der Wasserstoff der Benzolreste, die das Benzophenon enthält, sitzt bekanntlich so fest an den Kohlenstoffatomen, dass er nur in Ausnahmefällen zur Wasserbildung Veranlassung giebt.

Einwirkung von Ammoniak auf Benzophenonchlorid.

Wie A. Behr gelegentlich der Darstellung des Benzophenonchlorids bemerkt, wirkt dasselbe sehr energisch auf trockenes wie alkoholisches Ammoniak ein. Eine nähere Fest-

stellung und Untersuchung der Reactionsproducte giebt er indes-
sen nicht an. Mir schien es für die vorliegende Arbeit
von Interesse, diese Beobachtung einer nochmaligen Prüfung
zu unterwerfen, um dadurch vielleicht zu der Verbindung

zu gelangen. .

Was zunächst die Einwirkung des Benzophenonchlorids
auf völlig wasserfreies alkoholisches Ammoniak anbetrifft, so
findet dieselbe allerdings mit Energie statt, nur in ganz ande-
rer Richtung, als ich vermuthet hatte. Als Reactionsproducte
wurden Salmiak (auch wohl salzsaures Aethylamin) und Ben-
zophenon erhalten und zwar fast quantitativ nach folgender
Gleichung :

Leider mußte ich es wegen mangelnder Zeit unterlassen,
die Gegenwart des salzsauren Aethylamins festzustellen.

Um die eingreifende Wirkung des Alkohols zu beseitigen,
wandte ich absoluten, mit Ammoniak gesättigten Aether an,
und erwärmte das Benzophenonchlorid mit einem bedeutenden
Ueberschuß desselben in zugeschmolzenen Röhren auf 120
bis 130°. Der Röhreninhalt blieb fast klar; nach dem Oeff-
nen zeigte sich noch starker Ammoniakgeruch und der Rück-
stand nach dem Verjagen des Aethers erwies sich als intac-
tes Benzophenonchlorid, das mit Anilin sofort lebhaft reagierte.

Merkwürdigerweise wirkt das sonst so reactionsfähige
Benzophenonchlorid auf Ammoniak nicht ein, wenigstens noch
nicht bei einer Temperatur von 120 bis 130°.

Ein gleiches Resultat gab trockenes Ammoniakgas in einem
Kolben mit Benzophenonchlorid erwärmt.

Die im Vorstehenden gewonnenen Resultate stehen hier-
nach theilweise im Widerspruch mit den von A. Behr

gemachten Angaben, wonach sowohl trockenes wie alkoholisches Ammoniak sofort auf Benzophenonchlorid einwirken.

Fasst man die bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid auf die primären, secundären und tertiären Aminbasen erhaltenen Resultate, wie sie im Vorhergehenden dargelegt sind, zusammen, so gelangt man zu dem Schlusse, daß das Benzophenonchlorid mit den beiden ersteren Ammoniakderivaten Verbindungen von der Structur

zu bilden strebt und dies sogar unter Abscheidung eines Kohlenwasserstoff-Atomcomplexes zu bewirken sucht.

Diese Eliminirung der Methyl- und Aethylgruppe scheint dafür zu sprechen, daß Verbindungen von der Zusammensetzung

bei der Reaction nicht gebildet werden.

Sämmtliche nach der ersten Formel constituirten Verbindungen besitzen die Fähigkeit, durch Säuren in Benzophenon und das Salz der entsprechenden primären Aminbase gespalten zu werden; eine Eigenschaft, die sie mit den Schiff'schen Aldehydbasen, welche vom Valeraldehyd, Oenanthaldehyd und Benzaldehyd deriviren, theilen.

Anders als die Amid- und Imidbasen verhalten sich die Nitrilbasen, im vorliegenden Falle das Dimethylanilin. Hier scheint eine Substitution in der Weise stattzufinden, daß entweder in *jeder* Methylgruppe ein Wasserstoffatom, oder nur in *einer* solchen zwei Wasserstoffatome durch den Complex

$C_{13}H_{10}$ ersetzt werden, wodurch Körper von der chemischen Structur

oder

entstehen.

Schon das chemische Verhalten, die Rolle als schwache Basis, weist auf eine von der ersten abweichende Structur hin.

Dafür, daß das Ammoniak sich dem Benzophenonchlorid gegenüber indifferent verhält, während die substituirten Ammoniake unter denselben Umständen energische Einwirkung zeigen, habe ich bis jetzt keine Erklärung finden können.

II. Anilin und Aceton.

Schon H. Schiff*) hatte bei Gelegenheit der Darstellung seiner Aldehydbasen versucht, ein Anilinderivat des Acetons durch einfaches Erhitzen von Anilin und Aceton in zugeschmolzenen Röhren darzustellen, konnte aber hierbei nur den Indifferentismus, den beide Substanzen gegen einander zeigen, constatiren.

Später haben C. Engler und H. Heine**) die Einwirkung des Anilins auf das Aceton durch wasserentziehende Agentien mit glücklicherem Erfolge versucht, und gelang es ihnen, aus den Reactionsproducten eine bei 200 bis 220° siedende Base zu isoliren, die die procentische Zusammensetzung

*) Diese Annalen Suppl. 3, 362.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 642.

	I.	II.
C	80,08	81,08
H	8,75	9,01

besaß und für welche sie die Formel

welche C=81,20 pC. und H=8,30 pC. verlangt, für wahrscheinlich halten.

Demnach wäre hierbei eine Verbindung entstanden, die in ihrer Constitution den von mir entdeckten, oben als Derivate des Benzophenons beschriebenen Körpern analog ist.

Engler und Heine haben die Untersuchung der gewonnenen Verbindung nicht weiter fortgesetzt, und habe ich dieselbe wieder aufgenommen. In Folge der Schwierigkeiten, die sich der Trennung der verschiedenen entstehenden Basen entgegenstellten, habe ich diesem Gegenstande eine nicht geringe Zeit gewidmet und bemerke ich gleich im Voraus, daß es mir dessenungeachtet nicht gelungen ist, den vorliegenden Abschnitt zu einem endgültigen Abschlufs zu bringen. Ich habe mich deshalb im Folgenden darauf beschränkt, die wenigen gewonnenen Facta mitzuthellen, darauf verzichtend, all' die vielen vergeblichen Versuche zu beschreiben.

Ungeachtet der negativen Resultate von H. Schiff prüfte ich zunächst nochmals das Verhalten von Aceton zu Anilin bei hoher Temperatur.

Die Mischung beider, 1 Mol. Anilin und 3 Mol. Aceton, wurde mit so viel Wasser versetzt, daß dieselbe eben auf dem Punkte der Trübung stand, so daß also eine durch die Einwirkung hervorgegangene Wasserabspaltung sich durch Abscheidung von Anilin hätte anzeigen müssen.

Nach achtstündigem Erhitzen des Gemisches in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° hatte sich wirklich der Inhalt

in zwei Schichten getheilt, von welchen die obere der Hauptsache nach aus Anilin mit Aceton, die untere aus Aceton, Anilin und Wasser bestand.

Bei der Destillation jeder der Schichten für sich ging zunächst Aceton, dann Wasser und endlich Anilin über, während eine kleine Menge einer braunen dickflüssigen Masse in der Retorte zurückblieb, die zwar basischer Natur, aber in so geringer Menge gebildet war, daß von dieser Darstellungsmethode wenig zu erhoffen schien.

In seiner Publikation über eine neue Reihe organischer Diamine erwähnt schon H. Schiff*), daß Anilinsalze auf Aldehyde ebenfalls kräftig einwirken und O. Wallach**) bestätigt diefs.

Ein analoger Fall schien mir der vorliegende, und versuchte ich deshalb die Einwirkung von Aceton auf salzsaures Anilin, wie der Erfolg zeigte, mit ziemlichem Glück.

3 Mol. Aceton wurden mit 1 Mol. salzsaurem Anilin in zugeschmolzenen Röhren 3 Tage lang auf 180° erhitzt. Bereits in der Kälte trat Reaction ein, die sich durch Braunfärbung anzeigte; nach dem Erhitzen dagegen war die ganze Masse in einen braunen Syrup von grüner Fluorescenz verwandelt.

Beim Oeffnen der Röhren entwich eine ziemliche Menge eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, der Inhalt löste sich mit einiger Trübung im Wasser leicht und vollkommen auf; nach Zusatz von Aether ging der trübende Körper in denselben über und hinterblieb nach dem Verdunsten als zähe klebrige Masse.

Die Lösung wurde mit starkem Ammoniak im Ueberschuß versetzt, wobei sich eine reichliche Menge einer dickflüssigen

*) Diese Annalen Suppl. 3, 369.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 668.

öliges Basis abschied. Letztere wurde abgehoben, in Aether gelöst und über Chlorcalcium getrocknet.

Die fractionirte Destillation bot erhebliche Schwierigkeiten, da es nicht gelang, trotz wiederholten sorgfältigen Fractionirens Körper von constantem Siedepunkt abzuscheiden.

Nach Verdunstung des Aethers stieg das Thermometer schnell auf 230°, ein Zeichen, daß fast alles Anilin umgesetzt war; von 230° fing es an beständig zu steigen; die Destillate wurden mit zunehmender Temperatur immer dickflüssiger und besaßen über 280° bereits die Consistenz des Oeles. Die von 10 zu 10° aufgefangenen Fractionen wurden abermals fractionirt, ohne daß indeß bei festem Siedepunkt eine erheblich größere Menge erhalten worden wäre.

Da ich mich von der Fruchtlosigkeit dieser Art der Trennung überzeugt hatte, verzichtete ich auf die höher siedenden Basen und begnügte mich damit, diejenige, welche den niedrigsten Siedepunkt besaß und die sich deshalb bekanntlich am leichtesten isoliren läßt, zu untersuchen.

Wie sich aus Vorstehendem ergibt, wirken die Anilinsalze nicht nur auf die Aldehyde leicht ein, wie aus den Untersuchungen von H. Schiff und O. Wallach ersichtlich, sondern auch auf das Aceton und wohl überhaupt auf die Ketone.

Die Aceton-Anilinbase vom Siedepunkte 230 bis 235°.

Der anfänglich zwischen 230 bis 235° übergehende Antheil besaß eine gelbliche Farbe, war dünnflüssig wie Anilin und ungefähr von gleichem Lichtbrechungsvermögen. An der Luft bräunte er sich schnell unter Verharzung.

Die Base löst sich leicht und vollkommen in wässerigen Säuren zu Salzen, welche schwach gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Syrupe bilden. Es war somit ebenfalls die Möglichkeit abgeschnitten, durch krystallisirbare Salze eine

vollkommene Trennung von den höher siedenden Basen zu bewirken. In den zuerst übergehenden Portionen gab Oxalsäure eine kleine Menge Krystalle, die sich hernach als Anilinsalz erwiesen.

Das Platindoppelsalz entsteht beim Vermischen des salzsauen Salzes mit Platinchloridlösung als ein gelbes Oel, welches, sich schnell schwärzend, zu einer zähen Masse zusammenbackt.

Die Analyse der mehrfach fractionirten Base ergab :

I.	0,2746 Grm. Substanz	gaben	0,8147 CO ₂	und	0,2395 H ₂ O.
II.	0,2357 " "	"	0,7058 CO ₂	und	0,2072 H ₂ O.
III.	0,8412 " "	"	29,0 CC. Stickstoff	bei	21,5° C.
	und 748,6 MM. Barometerstand.				
		I.	II.	III.	
	C	80,91	81,23	—	
	H	9,68	9,76	—	
	N	—	—	9,63	

Nach den Resultaten, welche die vorstehenden Analysen ergeben, würde der Base die empirische Formel C₁₀H₁₄N zukommen, welche C=81,08 pC., H=9,45 pC. und N=9,47 pC. verlangt.

Diese Formel läßt sich indessen mit einer wahrscheinlich stattgefundenen Reaction nicht in Einklang bringen und stellt, da bekanntlich der Wasserstoff in den substituirten Anilinen stets durch eine ungerade Zahl ausgedrückt ist, überdies eine ungesättigte Verbindung dar. Bei Verdoppelung der Molecularformel auf C₂₀H₂₈N₂ wäre der Valenz der Elemente allerdings Genüge geleistet; die Annahme einer derartigen Formel wird aber durch die nachfolgende Dampfdichtebestimmung ausgeschlossen.

Temperatur der Luft	20,0° C
Barometerstand	746,0 MM.
Gewichtszunahme des Ballons	1,0732 Grm.
Temperatur des Bades beim Zerschmelzen	290,0° C.
Volum des eingedrungenen Quecksilbers	455,0 CC.
Zurückgebliebene Luft	19,0 CC.

Hieraus berechnet sich das Volumgewicht der Substanz auf 82,4, Wasserstoff = 1 gesetzt; das hieraus sich ergebende Moleculargewicht wäre demnach :

	Berechnet für		
	$C_{10}H_{14}N$	$C_{20}H_{28}N_2$	Gefunden
Moleculargewicht	148	296	164,8.

Man übersieht wohl leicht, daß das gefundene Moleculargewicht bedeutend näher an 148 als an 296 liegt.

Der etwas höher als 148 gefundene Werth ist wahrscheinlich durch die Beimischung geringer Quantitäten noch höher siedender und stärker condensirter Verbindungen bedingt.

Die meiste Wahrscheinlichkeit hat die Ansicht für sich, daß die vorliegende Verbindung ein Gemisch der Base $C_9H_{11}N$, welche $C=81,20$ pC.; $H=8,30$ pC. und $N=10,50$ pC. verlangt, mit dem Diacetonderivat $C_{12}H_{13}N$ und anderen noch wasserstoffreicheren Verbindungen ist.

Der Base $C_9H_{11}N$ käme die aus der Reaction leicht abzuleitende und von Engler und Heine bereits für ihre Verbindung aufgestellte Structurformel

zu, und scheint es nicht unwahrscheinlich zu sein, daß dieselbe mit der oben angeführten, durch die Einwirkung von Anilin auf Aceton bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid gewonnenen Base identisch ist. Die Differenz der Siedepunkte beider kann bei den noch nicht in genügender Reinheit dargestellten Verbindungen als kein Gegenbeweis angesehen werden; dagegen stimmen die Salze beider in der Eigenschaft, syrupartige unkrystallisirbare Salze zu bilden, überein.

Was die höher siedenden Basen anbetrifft, so kann ich mich kurz fassen.

Um die Zunahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes derselben mit steigender Temperatur festzustellen, wurden zwei Analysen ausgeführt, deren Resultat ich nachstehend mittheilen möchte.

Die Analyse des zwischen 235 bis 240° siedenden Antheiles ergab :

0,2568 Grm. Substanz gaben 0,7688 CO₂ und 0,2256 H₂O.
 C 81,02
 H 9,70.

Wie ersichtlich, ist hier noch gar keine Differenz gegenüber den Resultaten der früheren Analysen vorhanden, ja die Werthe der letzteren liegen zwischen denen der beiden oben mitgetheilten. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß die Steigerung des Siedepunktes durch die geringe Gegenwart bedeutend höher siedender Antheile bewirkt ist, ohne daß die Analyse dieselben anzuzeigen vermochte.

Ferner ergab der zwischen 255 und 260° siedende Theil die folgenden Werthe :

0,2605 Grm. Substanz gaben 0,7845 CO₂ und 0,2208 H₂O.
 C 82,13
 H 9,52.

Auch hier findet mit der Steigerung des Siedepunktes um circa 25° erst eine geringe Zunahme des Kohlenstoffs statt, während der Wasserstoff etwas zurückgegangen ist.

Fasst man die oben mitgetheilten Resultate zusammen, so kommt man wohl zu dem Schlusse, daß der Vorgang bei der Einwirkung des Acetons auf salzsaures Anilin keineswegs ein einfacher und leicht ersichtlicher ist, sondern daß umfassendere Untersuchungen nöthig sind, um über denselben völlige Klarheit zu verbreiten.

Vermindert man die Quantität des Acetons zum salzsau-
 ren Anilin in der Art, daß weniger als 2 Mol. Aceton auf
 1 Mol. Anilinsalz kommen, so ist die Umsetzung eine unvoll-
 kommene und die ersten Destillationsproducte der entstehen-
 den Basen enthalten noch entsprechende Mengen Anilin. Bei
 2 Mol. Aceton auf 1 Mol. Anilinsalz scheint die Umsetzung
 gerade aufzugehen, wenigstens fanden sich hier nur noch
 Spuren von Anilin in den ersten Destillationsproducten.