

mehr Kohlenstoff und Wasserstoff zu enthalten scheint, als die Furfuracrylsäure.

Furfuracrylsäure-methylester<sup>1)</sup> polymerisiert sich bei gleichem, selbst vieltätigem Erhitzen, wie oben für den Allylester angegeben, nicht, sondern bleibt unverändert leichtflüssig und in Äther löslich.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

## 200. G. Reddellen: Über Halochromie bei Anilen.

(Eingegangen am 9. April 1914.)

Vor kurzem<sup>2)</sup> habe ich auf die weitgehenden Analogien zwischen Anilen und Aldehyden resp. Ketonen bezüglich ihrer chemischen Reaktionen hingewiesen. Unter andrem zeigen, wie ich ausführte, die Keton-anile gerade so wie die entsprechenden Ketone die Eigenschaft, tieferfarbige Additionsprodukte mit Säuren zu bilden. Es tritt also Halochromie an der  $C:N.C_6H_5$ -Gruppe gerade so auf wie an der  $C:O$ -Gruppe. Auf eine solche Halochromie-Erscheinung bei Anilen hat schon F. J. Moore<sup>3)</sup> aufmerksam gemacht. Ferner haben Kauffmann<sup>4)</sup> und Semper<sup>5)</sup> darauf hingewiesen. Kauffmann zitiert als Beispiel das Cinnamyliden-anilin,  $C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_5$ . Tinkler<sup>6)</sup> glaubt aber, zur Deutung der Farbdifferenz zwischen Salz und Base (an dem ganz analogen Beispiel des Cinnamyliden-*p*-toluidins) eine *cis-trans*-Isomerie an den Doppelbindungen in Betracht ziehen zu müssen.

Ich habe das Auftreten der Halochromie an einer Reihe von Keton-anilen näher studiert, weil hier die Verhältnisse sehr einfach liegen und damit die Möglichkeit gegeben war, neues Material zur Theorie der Halochromie herbeizuschaffen. In der folgenden Tabelle finden sich die Farben der Keton-anile, ihrer salzsauren Salze mit

<sup>1)</sup> Gibson und Kahnweiler haben diesen Ester bereits über das Silbersalz mit Jodmethyl erhalten (Am. Soc. 12, 315 [1890]). Zweckmäßiger stellt man ihn durch 5-stündiges Erhitzen von 2.5 Gewichtsteilen Furfuracrylsäure, 7 Gewichtsteilen Methylalkohol und 1 Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure auf 80–90°, im übrigen wie oben angegeben dar. Er siedet, wie Gibson und Kahnweiler angeben, unter 15 mm Druck bei 112° und schmilzt bei 27°.

<sup>2)</sup> B. 46, 2714 [1913].

<sup>3)</sup> Am. Soc. 30, 395 [1908].

<sup>4)</sup> Die Valenzlehre, S. 467 (Stuttgart 1911), vergl. auch Kauffmann und Beißwenger, B. 36, 561 [1903].

<sup>5)</sup> A. 381, 245 [1911].

<sup>6)</sup> Soc. 103, 893 [1913].

einem Mol Salzsäure und ihrer Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure (ca.  $n/_{100}$ ) verzeichnet.

	Ketonanile	HCl-Salz	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung
1	Benzophenon-anil, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C:N.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , grüngelb . . . . .	hellgelb	gelb
2	<i>p</i> -Methoxy-benzophenon-anil, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , grüngelb . . . . .	gelb	tiefgelb
3	Benzophenon- <i>p</i> -anisil, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C:N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .OCH <sub>3</sub> , gelb . .	goldgelb	orangegelb
4	$\alpha$ -Naphthyl-phenyl-keton-anil, $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , hellgelb $\text{C}_{10}\text{H}_7$	gelb	orangegelb
5	Benzophenon- $\alpha$ -naphthil, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C:N.C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> , goldgelb .	orangegelb	orangerot
6	Benzil-dianil, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C:(N.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C:(N.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , gelb .	orangegelb	rot
7	Fluoren-anil, (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C:N.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , gelb . . . . .	orangerot	rot
8	Dynnon-anil, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .(CH <sub>3</sub> )C:CH.(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C:N.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , hellgelb	tiefgelb	orangerot
9	Benzophenon- <i>p</i> -nitranil, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C:N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO <sub>2</sub> , grüngelb	grüngelb	hellgelb
10	Benzophenon- <i>m</i> -nitranil, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C:N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO <sub>2</sub> , grüngelb	grüngelb	hellgelb

Aus dieser Tabelle geht die Farbvertiefung der Keton-anile bei der Salzbildung (mit Ausnahme von 9 und 10) deutlich hervor. Ferner ergibt sich, daß diese Farbvertiefung, ganz analog wie bei den Ketonen, durch Substituenten oder durch die Anwesenheit einer Doppelbindung (Beispiel 8) stark beeinflußt wird. Die Methoxyl-Gruppe, welche halochromie-verstärkend wirkt, wie v. Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> zuerst nachgewiesen haben, vertieft auch bei Anilen die Farbe der Salze (Beispiel 2 und 3). Die Nitrogruppe, auf deren halochromie-schwächende Eigenschaft ich vor kurzem<sup>2)</sup> hingewiesen habe, zeigt analoge Wirkung bei den Anilen (Beispiel 9 und 10), so daß die Salze an Farbe sich kaum von den Stammkörpern unterscheiden. Im allgemeinen ist der Einfluß der Substituenten größer, wenn sie im Benzolkern des Anilinrestes sitzen (Beispiel 3 und 5), als wenn sie im Ketonrest sich befinden (Beispiel 2 und 4), ein Einfluß, der sich auch bei den Stammkörpern in geringem Maße bemerkbar macht.

Weiterhin verhalten sich die Keton-anil-Salze den Keton-Additionsprodukten auch darin ganz analog, daß ihre Farben sich in der Reihe A.HCl, A.HBr, A.HI (A = Anil) vertiefen, wie folgende Übersicht lehrt:

	.HCl	.HBr	.HI
Benzophenon-anil . . . . .	hellgelb	gelb	tiefgelb
Fluoren-anil . . . . .	orangerot	rot	tiefrot
Zimtaldehyd- <i>p</i> -tolil <sup>3)</sup> . . . .	gelb	tiefgelb	rotgelb.

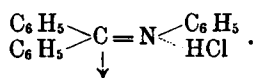
<sup>1)</sup> B. 35, 1189, 3103 [1902].

<sup>2)</sup> B. 45, 2905 [1912].

<sup>3)</sup> Tinkler, Soc. 103, 895 [1895].

Die Säure-Additionsprodukte der Ketone sind bekanntermaßen ziemlich unbeständig und zerfallen leicht wieder in ihre Komponenten. Die Anilsalze bilden sich leichter, und ihre Beständigkeit ist größer, doch nicht viel. Alle dissoziieren bei geringem Erwärmen schon in Säure und Anil. Bei manchen Anilen geht der Zerfall schon bei Zimmertemperatur allmählich vor sich.

Die Struktur der farbigen Anilsalze läßt sich aus der Konstitution der Anile erschließen. Eine chinoide oder ähnliche Umlagerung bei der Salzbildung ist bei Substanzen wie Benzophenon-anil<sup>1)</sup> und Fluorenon-anil kaum auszudenken. Die Formulierung der Salze geschieht deshalb, wie ich glaube, am besten nach der Pfeifferschen Halochromie-Theorie<sup>2)</sup>. Der Ausdruck für Benzophenon-anil-Hydrochlorid ist demnach:



Die Farbvertiefung bei der Salzbildung ist hierbei auf den ungesättigten Zustand des Kohlenstoffatoms der C:N-Gruppe zurückzuführen.

Diese Anschauung läßt sich verschiedenfach prüfen. Zunächst ist hervorzuheben, daß die C:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe basischer ist als die C:O-Gruppe. Deshalb müssen auch am Kohlenstoffatom die freien Affinitätsbeträge nach der Salzbildung beim Anil geringer sein als beim entsprechenden Keton, d. h. die Halochromie soll bei dem Anil geringer sein als beim Keton<sup>3)</sup>.

Dies ist tatsächlich der Fall: Die freien Keton-anile sind immer etwas tieferfarbig als die Ketone; die Salze aber weisen fast gleiche Farbe auf. So sind Fluorenon-hydrochlorid und -nitrat<sup>4)</sup> orangerot, die entsprechenden Salze des Fluorenon-anils ebenfalls orangerot. Die Schwefelsäure-Lösungen der Ketone sind sogar etwas tieferfarbig als die der Anile: Methoxy-benzophenon und Fluorenon lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb bzw. violettrot, die entsprechenden Anile aber tiefgelb bzw. zinnoberrot.

Weiterhin folgt aus der obigen Formulierung, daß der Molekularzustand der Anilsalze nicht wesentlich von dem der freien Anile ver-

<sup>1)</sup> Graebe, B. 35, 2615 [1902]; Semper, loc. cit.

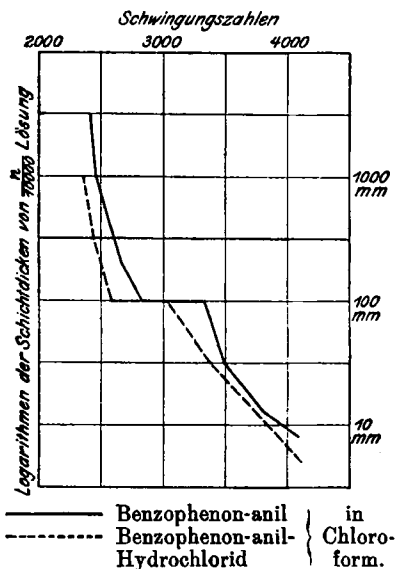
<sup>2)</sup> Pfeiffer, A. 376, 285 [1910]; 383, 92 [1911].

<sup>3)</sup> Oder anders ausgedrückt: Die Lockerung des Valenz-Elektrons am Kohlenstoff ist beim Anil nicht so groß wie beim Keton.

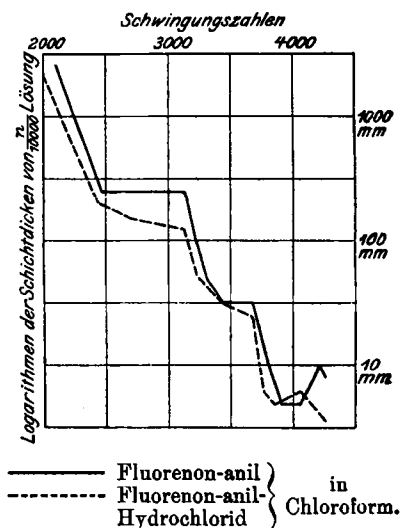
<sup>4)</sup> K. H. Meyer, B. 43, 157 [1910], Schmidt und Bauer, B. 38, 3759 [1905].

schieden sein kann, da die Halochromie ja nur gering ist. Mithin müssen auch die Absorptionsspektren große Ähnlichkeit aufweisen. Die photographische Aufnahme zeigt, daß auch diese Bedingung erfüllt ist.

Tafel I.



Tafel II.



Es findet, wie man sieht, bei der Salzbildung nur eine geringe Verschiebung nach Rot statt. Auch die Absorptionsspektren des Cinnamyliden-*p*-toluidins und seines Hydrochlorids weisen gleiche Verhältnisse auf<sup>1)</sup>, so daß es nicht nötig ist, die Differenz der Spektren auf *cis*- und *trans*-Isomerie zurückzuführen (s. oben), zumal eine solche Isomerie am Benzophenon-anil und Fluorennon-anil nicht möglich ist.

Drittens verlangt die obige Formulierung, daß entsprechende Anilsalze um so ungesättigter sind, je stärker halochrom sie sich erweisen; um so leichter müssen sie also auch Additionsreaktionen eingehen. Die Addition von Wasser läßt sich nun bei den Anilsalzen leicht verfolgen, da die Substanzen dabei in Keton und salzsaures Amin gespalten werden. Da die Spaltungsprodukte meist farblos sind, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit leicht durch Bestimmung der Zeit bis zur Entfärbung ermitteln. Wurden die ersten drei Anile der oben angegebenen Tabelle mit  $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure behandelt, ließ sich die erwartete Regelmäßigkeit wirklich beobachten. Das am stärksten halochrome Benzophenon-anisil löste sich fast sofort auf

<sup>1)</sup> Tinkler, Soc. 1913, 890, 893.

und wurde bald zersetzt, etwas langsamer das Methoxy-benzophenon-anil und erst nach einigen Minuten merklich das am schwächsten halochrome Benzophenon-anil. Unter andren Bedingungen (Spaltung in alkoholischer Lösung) blieb bei den substituierten Benzophenon-anilen die Regelmäßigkeit bestehen. Das Benzophenon-anisil (s. Tabelle, Nr. 3) wurde schneller als das Methoxy-benzophenon-anil (2) gespalten und dieses rascher als das Benzophenon-nitranil (9). Ebenso wurde das stärker halochrome Benzophenon-naphthil (5) schneller verseift als das Phenyl-naphthyl-keton-anil (4). Nur das Benzophenon-anil (1) selbst fiel durch eine zu große Hydrolysierungsgeschwindigkeit aus dieser Reihe heraus. Hier ist indessen daran zu erinnern, daß ein strenger Parallelismus zwischen Affinitätsgröße und Reaktionsgeschwindigkeit nur gilt unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß der dritte ins Spiel kommende Faktor, der chemische Widerstand, sich gleich bleibt<sup>1)</sup>. Zu dieser Annahme ist man, nach der großen Zahl von Erfahrungen in der organischen Chemie, bei einander ähnlichen Substanzen (bei sonst gleichen Bedingungen) sicher berechtigt. Immerhin ist zu bedenken, daß das Wesen des chemischen Widerstandes uns unbekannt ist.

Im allgemeinen geben die vorstehenden Resultate somit eine gute Stütze der Pfeifferschen Ansichten. Sie bestätigen ferner die von Semper in einer schönen Arbeit<sup>2)</sup> für die Farbigeit des Auramins gegebene Deutung als Halochromie. (Ich erinnere daran, daß das gelbe Anil des Michlerschen Ketons, das Phenyl-auramin, rote Salze<sup>3)</sup> bildet.) Bei vielen, den Anilen verwandten Verbindungen wird die Farbdifferenz zwischen Base und Salz auch auf Halochromie zurückzuführen sein, worauf Kauffmann<sup>4)</sup>, Wieland<sup>5)</sup> und besonders Semper<sup>6)</sup> hingewiesen haben, z. B. beim Phenazin. Auch bei Oximen ist eine solche Halochromie möglich. So ist Fluorenon-oxim<sup>7)</sup> blaßgelb, das salzsaure Salz<sup>8)</sup> dagegen orangefarbig. Bei Anilen, die vom Phenylendiamin derivieren, wie Bis-diphenyl-methylen-phenylendiamin<sup>9)</sup> und Bis-diphenylen-methylen-phenylendiamin<sup>9)</sup>, trat dagegen keine erkennbare Halochromie auf. Die beiden Verbindungen lösten sich in Schwefelsäure mit unveränderter Farbe. Bei solchen Anilen

<sup>1)</sup> Vergl. Dimroth, A. 377, 127 [1910].

<sup>2)</sup> A. 381, 234 [1911].

<sup>3)</sup> Fehrmann, B. 20, 2850, 2852 [1887].

<sup>4)</sup> Kauffmann und Beißwenger, B. 36, 567 [1903].

<sup>5)</sup> Wieland und Roseau, A. 381, 230 [1911].

<sup>6)</sup> A. 381, 245 [1911]. <sup>7)</sup> Spiegel, M. 5, 196 [1884].

<sup>8)</sup> Wegerhoff, A. 252, 36 [1889]. <sup>9)</sup> B. 43, 2478, 2480 [1910].

liegen aber besondere Verhältnisse bei der Salzbildung vor, worauf F. J. Moore<sup>1)</sup> hingewiesen hat.

### Experimentelles.

I. Darstellung der Anile. Die Anile wurden nach dem von mir kürzlich angegebenen Verfahren<sup>2)</sup> (Kondensation mit Hilfe geringer Mengen katalytisch wirksamer Halogenwasserstoffsäuren) dargestellt.

a) *p*-Methoxy-benzophenon-anil,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ist schon von Hantzsch und Kraft<sup>3)</sup> aus Anisyl-phenyl-keton-dichlorid und Anilin herzustellen gesucht, aber nur ölig erhalten. Zur Darstellung wurden 10 g *p*-Methoxy-benzophenon<sup>4)</sup>, 12 g Anilin und ein Tropfen Bromwasserstoffsäure (25%) eine halbe Stunde lang im Kohlendioxyd-Strom auf 180° erhitzt. Aus der Schmelze ließ sich durch Behandeln mit Lösungsmitteln kein kristallinisches Anil gewinnen. Deshalb wurde die Schmelze im Vakuum destilliert, das bei 11 mm zwischen 210° und 240° übergehende, gelbe Öl in Äther aufgenommen, mit stark verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Essigsäure und dann bis zur Entfernung der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (Natriumsulfat) und Verjagen des Äthers wurde darauf im Vakuum fraktioniert. Das Anil destillierte bei 11 mm zwischen 225° und 240° und wurde nach einiger Zeit fest. Aus Alkohol umkristallisiert resultieren grüngelbe, kurze Prismen, Schmp. 72°. (Das hartnäckige Öligbleiben des Anils rührt von einer Verunreinigung mit Methoxybenzophenon her, welches hinsichtlich seines Schmelzpunktes (61–62°), seines Siedepunktes (ca. 215° bei 11 mm) und seiner Löslichkeit dem Anil ziemlich ähnlich ist.)

0.1297 g Sbst.: 0.3965 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1447 g Sbst.: 0.4430 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 83.59, H 5.97.

Gef. » 83.37, 83.49, » 6.47, 5.92.

Das *p*-Methoxy-benzophenon-anil löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol und Äther, weniger leicht in Alkohol. In verdünnter Salzsäure (10%) löst es sich zuerst klar mit gelber Farbe auf, beim Erwärmen tritt hydrolytische Spaltung unter Trübung und Entfärbung ein.

b) Benzophenon-*p*-nitranil,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . 9 g Benzophenon, 7 g *p*-Nitranilin und einige Tropfen Bromwasserstoffsäure wurden in einem Anschütz-Kolben eine halbe Stunde im Kohlendioxyd-Strom auf 200° erhitzt. Dann wurde der Kolben evakuiert und bei 15 mm bis 200° abdestilliert. Hierbei geht alles unverbrauchte Benzophenon und Nitranilin über. Der Kolbenrückstand (6–7 g) erstarrt rasch und wird aus viel Alkohol umkristallisiert. Prächtige, zentimeterlange, grünlichgelbe, flache Nadeln. Schmp. 156° (4–5 g).

<sup>1)</sup> Am. Soc. 30, 394, 1001 [1908]; 32, 382 [1910].

<sup>2)</sup> B. 46, 2718 [1913].

<sup>3)</sup> B. 24, 3518 [1891].

<sup>4)</sup> Gattermann, Erhardt und Maisch, B. 23, 1204 [1890].

0.1606 g Sbst.: 0.4425 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O. — 0.2930 g Sbst.: 24.2 ccm N (17°, 746 mm). — 0.2985 g Sbst.: 25.0 ccm N (18°, 736 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.46, H 4.67, N 9.27.

Gef. » 75.14, » 4.95, » 9.36, 9.32.

Das Benzophenon-*p*-nitranil ist in Chloroform leicht, schwerer in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol löslich. Durch Mineralsäuren wird es nur schwer gespalten.

c) Benzophenon-*p*-anisil, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>. Eine Darstellungsmethode wurde schon früher<sup>1)</sup> angegeben. Leichter gewinnt man das Anil, wenn man 9 g Benzophenon, 8 g *p*-Anisidin und einen Tropfen Bromwasserstoffsäure im Kohlendioxyd-Strom eine halbe Stunde auf 180–200° erhitzt, und dann die Schmelze mit Alkohol digeriert. Es krystallisiert das Anil sehr bald in dicken gelben Prismen aus, Schmp. 70°, Ausbeute 8 g.

Die übrigen Anile habe ich früher<sup>2)</sup> beschrieben.

II. Darstellung der Anilsalze. Die salzsauren Salze der Anile wurden durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung des Anils hergestellt. Bei der Salzbildung findet beträchtliche Wärmetönung statt, das Salz krystallisiert aber meist erst nach einiger Zeit aus. Die Filtration geschah vermittels eines besonderen Apparates in einem getrockneten Luftstrom. Dies war notwendig, weil der den Substanzen anhängende, überschüssige Chlorwasserstoff sonst rasch Wasser aus der Luft an sich reißt und die gebildete wäßrige Salzsäure die Anile schnell zersetzt. Die Salze wurden in einem mit Schwefelsäure und Kalistangen beschickten Exsiccator getrocknet, dann zur Analyse mit einigen Tropfen Chloroform, Wasser und überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge versetzt, und schließlich mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zurücktitriert.

1. Benzophenon-anil-Hydrochlorid, hellgelb<sup>3)</sup>.

2. Benzophenon-anil-Hydrobromid. Durch Schütteln einer benzolischen Lösung des Anils mit 25-proz. wäßriger Bromwasserstoffsäure. Gelbe Krystalle, Schmp. 264–266° unter Zersetzung.

0.1976 g Sbst.: 5.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N, HBr. Ber. BrH 23.95. Gef. BrH 24.37.

3. Benzophenon-anil-Hydrojodid, tiefgelb<sup>3)</sup>.

4. Fluorenon-anil-Hydrochlorid, orangerot, Schmp. 198° (s. Anmerk. 2). Das Salz fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung zuerst dunkelrot aus. Die Substanz enthält aber mehr als 1 Mol. HCl (gef. 18.6% HCl, ber. für 1 Mol. HCl 12.51, für 2 Mol. 22.23). Erst bei längerem Verweilen im Exsiccator (2–3 Tage) entsteht reines Monochlorhydrat, wobei sich die Farbe aufhellt.

0.2884 g Sbst.: 10.21 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N, HCl. Ber. HCl 12.51. Gef. HCl 12.91.

<sup>1)</sup> A. 388, 188 [1912].

<sup>2)</sup> B. 42, 4759 [1909]; 43, 2476 [1910]; 46, 2712. 2718 [1913].

<sup>3)</sup> Graebe, B. 35, 2617 [1902].

5. Fluorenon-anil-Hydrobromid, rot, Schmp. 214—216°. Darstellung wie bei 2.

0.6320 g Sbst.: 18.70 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{19}H_{13}N$ , HBr. Ber. HBr 24.09. Gef. HBr 23.95.

6. Fluorenon-anil-Hydrojodid, tiefrot, Schmp. 218—220°. Durch Schütteln der benzolischen Lösung des Anils mit 15-prozentiger, wäßriger Jodwasserstoffsäure.

0.4010 g Sbst.: 10.54 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{19}H_{13}N$ , HI. Ber. HI 33.40. Gef. HI 33.63.

7.  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-keton-anil-Hydrochlorid<sup>1)</sup>, citronengelb.

8. Benzophenon- $\alpha$ -naphthyl-Hydrochlorid, orangegelb, Schmp. 175—176°.

0.3368 g Sbst.: 10.18 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{23}H_{17}N$ , HCl. Ber. HCl 10.61. Gef. HCl 11.02.

9. Benzil-dianil-Chlorhydrat, orangefarben, Schmp. 146—147°.

0.4110 g Sbst.: 11.02 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{26}H_{20}N_2$ , HCl. Ber. HCl 9.19. Gef. HCl 9.78.

Durch längeres Liegen im Exsiccator verliert die Substanz Chlorwasserstoff. Nach 14-tägigem Aufbewahren enthielt sie nur noch 6.1% HCl, nach 2 Monaten waren die Krystalle rein gelb, enthielten nur noch eine Spur Chlorwasserstoff und schmolzen bei 140—141° (Benzildianil Schmp. 142°).

10. Dypnon-anil-Chlorhydrat, tiefgelb, Schmp. 125—126°.

0.3318 g Sbst.: 9.79 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{22}H_{19}N$ , HCl. Ber. HCl 10.93. Gef. HCl 10.76.

11. Benzophenon-*p*-anisil-Chlorhydrat. Das aus der Benzollösung auskristallisierende Salz sieht zunächst orangefarben aus und enthält über 2 Mol HCl (gef. 22.5% HCl, ber. für 2 Mol HCl 20.26%). Nach zweiwöchentlichem Stehen im Exsiccator werden die Krystalle goldgelb und enthalten dann nur noch ein Mol HCl.

0.5309 g Sbst.: 16.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{20}H_{17}NO$ , HCl. Ber. HCl 11.27. Gef. HCl 11.30.

12. *p*-Methoxy-benzophenon-anil-Chlorhydrat. Enthält frisch bereitet ebenfalls stets mehr als 1 Mol HCl (gef. 16.3% HCl, ber. für 1 Mol HCl 11.27%, für 2 Mol HCl 20.26%). Erst nach dreiwöchentlichem Liegen im Exsiccator verliert es die orangefarbene Farbe und wird rein gelb (färbt sich allerdings dabei oberflächlich durch Oxydation bräunlich).

0.3736 g Sbst.: 11.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{20}H_{17}NO$ , HCl. Ber. HCl 11.27. Gef. HCl 11.37.

13. Benzophenon-*p*-nitranil-Chlorhydrat, hellgelb, Schmp. 183—184°.

0.4005 g Sbst.: 11.57 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{19}H_{14}N_2O_2$ , HCl. Ber. HCl 10.17. Gef. HCl 10.54.

<sup>1)</sup> Busch und Falco, B. 43, 2564 [1910].



14. Benzophenon-anil-Nitrat. Das Anil wurde in absolutem Äther gelöst und unter Umschwenken die berechnete Menge Salpetersäure (1.4) tropfenweise hinzugegeben. Hellgelbe Körnchen, Schmp. 166—167°.

0.3248 g Subst.: 10.42 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{19}H_{13}N$ ,  $HNO_3$ . Ber.  $HNO_3$  19.68. Gef.  $HNO_3$  20.22.

15. Fluorenon-anil-Nitrat. Darstellung wie bei 14. Orangefarbene Krystalle. Schmp. 136—137°.

0.4222 g Subst.: 13.40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{19}H_{13}N$ ,  $HNO_3$ . Ber.  $HNO_3$  19.91. Gef.  $HNO_3$  20.00.

Anmerkung 1. Aus den Bemerkungen bei 4, 11 und 12 geht hervor, daß die Anile auch tiefer farbige Salze mit 2 Mol Chlorwasserstoff bilden können, wenn die Verbindungen auch nicht isoliert werden konnten. Suspendiert man ein Monochlorhydrat eines Anils, z. B. Benzophenon-naphthil in Benzol und leitet einen trocknen Strom Chlorwasserstoff hindurch, so vertieft sich die Farbe der Lösung und des Salzes sofort, eine Tatsache, die für die Existenz von Polysalzen spricht. — Die tiefere Farbe der Schwefelsäurelösungen im Gegensatz zur Farbe der Monochlorhydrate (s. Tabelle) ist sicher auf die Bildung von Polysalzen zurückzuführen, da ja die Schwefelsäure in großem Überschuß vorhanden ist<sup>1)</sup>.

Anmerkung 2. Alle oben angegebenen Schmelzpunkte der Anilsalze sind ausnahmslos Zersetzungspunkte. Die Zersetzung beruht auf einer Dissoziation in Säure und Anil, wie folgender Versuch zeigt. 1.22 g Benzophenon-anilchlorhydrat wurden in einem trocknen Luftstrom 20 Minuten auf 180° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden in eine mit Salpetersäure angesäuerte  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung geleitet. Das Salz zerfloß sehr bald und wurde braun und in der Vorlage schied sich reichlich Chlorsilber aus. Der Kolbeninhalt, der beim Abkühlen erstarrte, wurde in Benzol aufgenommen, von geringen kohligen Verunreinigungen filtriert und verdunstet gelassen. Es resultierten schöne gelbe Krystalle, Schmp. 112—113°, die sich nach ihren Eigenschaften als Benzophenon-anil erwiesen. In der Vorlage waren 40.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (durch Zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. KCNS ermittelt) zur Bildung von Chlorsilber verbraucht, was einem HCl-Gehalt des Ausgangsmaterials von 12.0% entspricht, während sich 12.4% HCl berechnen. — Die Schmelzpunkte der Anilsalze fallen infolge dieser Dissoziation je nach der Art des Erhitzens natürlich ganz verschieden aus. Die hier angegebenen Schmelzpunkte sind unter schnellem Erhitzen verstanden.

III. Spaltungsgeschwindigkeit der Anile. Aus einer größeren Anzahl von Versuchsreihen mögen folgende Angaben genügen:

a) Je 0.025 g Benzophenon-anil, Methoxy-benzophenon-anil und Benzophenon-anisil wurden sehr fein gepulvert und mit einigen Tropfen Alkohol angefeuchtet (um den störenden Einfluß der Benetzung auszuschalten), dann bei 15° mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt und geschüttelt. Benzophenon-anisil löst sich sofort intensiv gelb auf, nach ca. 30" beginnt die Zersetzung durch Trübung sichtbar zu werden. Methoxy-benzophenon-anil löst und zer-

<sup>1)</sup> Vergl. Pfeiffer, A. 383, 114 [1911].

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)  $\alpha$ -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. Reddelien: 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 habe<sup>1)</sup>, je nach der Natur des Katalysators ganz verschiedene Substanzen. Bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren (bezw. halogenwasserstoffsauerm 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 einwirken<sup>2)</sup>, 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

<sup>1)</sup> A. 388, 173 [1912].

<sup>2)</sup> B. 46, 2713 [1913].