

187. Otto Hess: Ueber einige Benzoylderivate aromatischer Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. März.)

In Folge der neuerdings, namentlich von der badischen Anilin und Sodafabrik in Ludwigshafen, zur Herstellung von Farbstoffen verwendeten aromatischen Amidoketone aus Chlorkohlenoxyd und tertiären aromatischen Monoaminen¹⁾, beansprucht die Darstellung solcher Verbindungen ein erhöhtes Interesse.

Bekanntlich kennt man bisher zwei methylirte Amidobenzophenone, von welchen die Paraverbindung von O. Doebner²⁾ einerseits durch Spaltung des Malachitgrüns mittelst Salzsäure, andererseits synthetisch aus Benzoanilin gewonnen worden ist und zweitens das sogenannte Monobenzoyldimethylanilin von O. Fischer³⁾. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylanilin erhielt Michler⁴⁾ eine Substanz, welche er als Dibenzoyldimethylanilin bezeichnet hat.

Es schien nun möglich, durch veränderte Bedingungen, auf dem von Michler betretenen Wege auch das Monobenzoyldimethylanilin zu gewinnen.

Bei meinen zu diesem Zweck angestellten Versuchen bin ich jedoch zu ganz anderen Resultaten gelang. Es war mir nicht möglich, auf diesem Wege Dimethylamidobenzophenon in erheblichen Quantitäten zu gewinnen. Aber auch den Michler'schen Körper vermochte ich, trotz mannigfacher Variirung des Versuchs nicht zu erhalten. Vielmehr verläuft die Reaktion ganz anders, indem bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin Abspaltung von Methyl eintritt, selbst wenn man genau nach den Angaben Michler's arbeitet.

Woher die Verschiedenheit in den Resultaten Michler's und den meinigen kommt, vermag ich vor der Hand nicht zu entscheiden.

Auch bei den anderen tertiären Basen, wie Diäthylanilin, Dimethyl- α - und β -naphthylamin wurden als Hauptprodukte keine Ketone erhalten, sondern Verbindungen, welche nach ihrem Verhalten als Benzoylderivate secundärer Basen zu betrachten sind.

Benzoylmonomethylanilin.

Benzoylchlorid wird mit überschüssigem Dimethylanilin am Rückflusskühler längere Zeit auf 190° erhitzt. Das Gemisch färbt sich erst

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 60.

²⁾ Diese Berichte X, 958.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 266. Diese Berichte XIII, 2225.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1901.

grün, dann gelbroth und der Siedepunkt desselben steigt bedeutend. Die erkaltete Masse ist grün gefärbt und hat Syrupconsistenz. Durch Behandeln mit verdünnter Säure wird das überschüssige Dimethylanilin leicht entfernt. Das zurückbleibende gelbe Oel wird direkt destillirt; die Hauptmenge desselben geht zwischen 315 und 330° als hellgelb gefärbtes Oel über, das beim Stehen in der Kälte bald erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus leichtsiedendem Ligroin erhält man grosse fast wasserhelle Krystalle, die bei 63° schmelzen. Sie gehören, nach den Untersuchungen des Hrn. E. v. Raumer, dem monoklinen System an.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{13}NO$ |
|---|----------|---------------------------|
| H | 6.1 | 6.16 pCt. |
| C | 79.6 | 79.6 » |
| N | 6.8 | 6.63 » |

Das Benzoylmonomethylanilin ist in Wasser nicht löslich, leicht dagegen in allen andern gebräuchlichsten Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich schwer flüchtig.

Beim Erhitzen mit Chlorzink oder mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° wird es glatt in Monomethylanilin und Benzoesäure zerlegt.

Dass die von mir erhaltene Substanz in der That Benzoylmonomethylanilin ist, ergibt sich auch aus der glatten Synthese derselben aus Monomethylanilin und Benzoylchlorid. Die Vereinigung dieser beiden Körper erfolgt beim Zusammenschütten, wobei eine Temperaturerhöhung von über 100° eintritt. Das Benzoylmonomethylanilin entsteht auch beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Dimethylanilin im geschlossenen Rohr auf 180°. Beim Oeffnen der Röhre wurde die Anwesenheit von Chlormethyl constatirt.

Bei Wasserbadtemperatur oder bei 150° im geschlossenen Rohr fand keine Einwirkung statt.

Beim Umkrystallisiren des Rohprodukts schied sich in der Mutterlauge ein Oel ab, aus dem eine geringe Menge Monobenzoyldimethylanilin isolirt werden konnte. Dieser Körper ist offenbar identisch mit Doebner's Paraverbindung, da er den gleichen Schmelzpunkt zeigt und mit Dimethylanilin und dreifach Chlorphosphor Bittermandelölgrün liefert.

Das Benzoylmonomethylanilin giebt beim Nitriren mit Salpeter in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure zwei Nitroverbindungen, von denen die eine, die nach der Analyse eine Mononitroverbindung ist, sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnet.

Aus einer mit Ligroin versetzten Benzollösung derselben erhält man schöne gelbe, säulenförmige Krystalle, die Hr. E. v. Raumer als dem triklinen System angehörig gefunden hat.

Sie schmelzen bei 111°. Eine Stickstoffbestimmung ergab

| | |
|----------|-------------------------------|
| Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$ |
| N 10.7 | 10.9 pCt. |

Die andere Verbindung scheint zwei Nitrogruppen aufgenommen zu haben.

| | |
|----------|-------------------------------|
| Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_5$ |
| N 13.68 | 13.9 pCt. |

Dieser Körper schmilzt bei 136° und krystallisirt aus Alkohol in feinen schwefelgelben Nadeln.

Benzoylmonoäthylanilin

erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Diäthylanilin mit Benzoylchlorid am aufsteigenden Kühler bei 200°. Die Reaktionsmasse, die gewöhnlich grün gefärbt ist, wird mit verdünnter Säure behandelt, abgehoben und direkt destillirt. Das gelbgefärbte Oel siedet im Vacuum (von 620 mm) bei 260° und krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure in der Kälte.

Das Rohprodukt löst sich leicht in Aether. Giebt man zu einer solchen Lösung Ligroin und lässt ruhig stehen, so erhält man grosse, dem Benzoylmonomethylanilin sehr ähnliche Krystalle, die bei 60° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung

| | | |
|----------|--|---------------------------|
| | $C_6H_5 - CO - N \begin{matrix} \swarrow C_2H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{matrix}$ | |
| Gefunden | | Ber. für $C_{15}H_{15}NO$ |
| N 6.39 | | 6.2 pCt. |

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff ist das Benzoylmonoäthylanilin leicht, in Wasser dagegen unlöslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° spaltet es sich in Monoäthylanilin und Benzoesäure.

Benzoylmonomethyl- α -naphthylamin.

Benzoylchlorid wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethyl- α -naphthylamin im Oelbad am Rückflusskühler auf 170—190° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird Alkali zugegeben und mit Wasserdampf destillirt, um das überschüssige Naphthylamin zu entfernen. Die zurückbleibende gelblich grün gefärbte Masse erstarrt beim Erkalten fast ganz. Auf Thonteller gebracht, zerfällt sie in ein gelbgrünes Krystallpulver, das in heissem Benzol gelöst wird. Mit Thierkohle lässt sich diese Lösung leicht entfärben; setzt man zum Filtrat Ligroin, so erhält man nach längerem Stehen schöne, wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkt 121°. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{15}NO$ |
|---|----------|---------------------------|
| H | 5.99 | 5.74 pCt. |
| C | 82.74 | 82.75 » |
| N | 5.5 | 5.36 » |

das Benzoylmonomethyl- α -naphtylamin ist in Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol.

Benzoylmonomethyl- β -naphtylamin.

Das β -Derivat wird ganz analog der vorher beschriebenen Verbindung aus Benzoylchlorid und Dimethyl- β -naphtylamin als schweres gelbes Oel erhalten, das nach längerer Zeit erstarrt. Aus einer eingeeengten Benzollösung krystallisirt es in gelben glänzenden Krystallblättchen, die bei 169° schmelzen.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO$

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| H | 6.01 | 5.74 pCt. |
| C | 82.75 | 82.75 » |
| N | 5.4 | 5.36 » |

Diese Verbindung ist in allen oben erwähnten Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das α -Derivat, verhält sich aber sonst ganz wie dieses. Beide sind sehr beständig und werden weder durch anhaltendes Kochen mit Natriumamalgam noch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak angegriffen. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° zerfallen beide glatt in Benzoesäure und Monomethylnaphtylamin.

138. C. Paal und J. Tafel: Thiophen aus Erythrit.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Die Gruppe ---CHOH---CHOH---CHOH---CHOH---, welche in der Schleimsäure enthalten ist, geht, wie wir kürzlich¹⁾ nachgewiesen haben, bei geeigneter Behandlung mit Schwefelwasserstoff in den Thiophenring über.

Der einfachste Körper, in welchem dieser Atomkomplex sich findet, ist der Erythrit.



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 456.