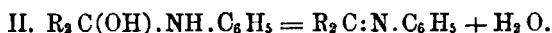
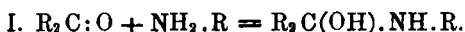


393. G. Reddellien: Die katalytische Wirkungsweise des Zinkchlorids bei der Kondensation aromatischer Ketone mit Aminen.

(Eingegangen am 21. Juli 1910.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß man Benzophenon mit Anilin und dessen Derivaten leicht mit Hilfe von Zinkchlorid kondensieren kann. In gleicher Weise reagieren auch andere aromatische Ketone und Amine. Das Zinkchlorid wirkt hierbei als Katalysator, da schon sehr kleine Mengen die Kondensation bewerkstelligen. Setzt man statt des Zinkchlorids eine kleine Menge des entsprechenden Zinkchlorid-Aminsalzes, z. B. bei der Kondensation zwischen Benzophenon und Anilin, das Anilin-Zinkchlorid, $ZnCl_2(NH_2.C_6H_5)_2$, hinzu, so geht die Reaktion in völlig gleicher Weise vor sich. Die katalytische Wirkung des Chlorzinks bleibt aber aus, wenn das Amin mit ihm keine additionellen Verbindungen gibt, z. B. beim *m*-Nitrilanilin, *m*-Amidophenol. Das deutet darauf hin, daß die Chlorzink-Aminverbindungen den katalytischen Vorgang bedingen. Zwischen dem Keton und dem Amin allein verläuft die Reaktion in 2 Phasen²⁾:



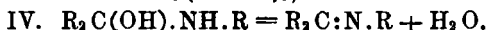
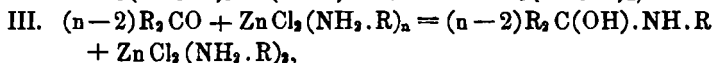
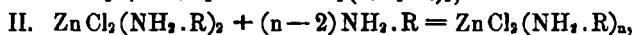
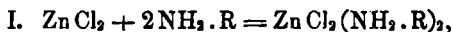
Da nun die Chlorzink-Aminverbindungen gar nicht hygroskopisch sind, sich im Gegenteil monatelang an der Luft unverändert aufbewahren lassen, kann sich ihre Wirksamkeit nur auf die Reaktion I erstrecken, und sie spielen die Rolle von Amin-Überträgern, während die Wasserabspaltung nur durch die hohe Temperatur (160°) hervorgerufen wird. — Freilich können die Zinkchlorid-Aminverbindungen vom Typus $ZnCl_2(Am)_2$ noch nicht die eigentlichen Katalysatoren sein etwa in dem Sinne, daß Amin abgespalten und wieder angelagert wird. Erhitzt man nämlich gleiche Mengen Benzophenon und Anilin-Zinkchlorid auf 160°, so geschieht keine Umsetzung. Die Reaktion setzt aber sogleich ein, wenn man jetzt Anilin zufügt. Umgekehrt wird Benzophenon-anil durch Zinkchlorid bei 160° teilweise zerstört unter Bildung von $ZnCl_2(NH_2.C_6H_5)_2$. Man muß vielmehr annehmen, daß die Verbindungen $ZnCl(Am)_n$ bei der hohen Temperatur und bei der Gegenwart von überschüssigem Amin in Verbindungen $ZnCl_2(Am)_n$, wo $n > 2$ ist, übergehen, und daß diese Anlagerungsprodukte leicht wieder zerfallen in $ZnCl_2(Am)_2 + (n - 2) Am$.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4759 [1909].

²⁾ Dimroth und Zöppritz, diese Berichte 35, 984—992 [1902].

Solche Zinksalze, z. B. $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_4$, sind in der Literatur öfter beschrieben¹⁾:

Der ganze Reaktionsverlauf formuliert sich dann:



Katalytisch wirksam sind außer dem Chlorzink-Anilin die Additionsverbindungen des Chlorzinks mit den Toluidinen, mit Xylidin und Phenylendiamin. (Bei letzterem wurden allerdings Unregelmäßigkeiten beobachtet.) — Bemerkenswert sei noch, daß in den Fällen, wo die katalytische Wirkung des Zinkchlorids ausbleibt, weil das Amin keine Additionsverbindung liefert, die Kondensation gleichwohl mit wasserfreiem Zinkchlorid durchgeführt werden kann; doch muß man höhere Temperaturen, längere Zeit und vor allem viel größere Mengen Zinkchlorid anwenden (z. B. beim *m*-Nitranilin). Das Zinkchlorid wirkt hierbei aber anders, nicht katalytisch, sondern einfach vermöge seiner Hygroskopizität als Wasser entziehendes Mittel.

Die Anwendung der Chlorzink-Aminverbindungen statt des wasserfreien Zinkchlorids als Kondensationsmittel hat ein praktisches Interesse in den Fällen, wo das Chlorzink wegen seiner Hygroskopizität schädliche Nebenwirkungen auslöst. Einen solchen Fall bietet die Darstellung des Acetophenon-anils. Für diesen Körper existiert bisher nur eine Darstellungsmethode: Claisen²⁾ stellte die Substanz her durch Kochen des Acetophenon-acetals $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ mit Anilin. Direkt aus Anilin und Acetophenon konnte das Anil bisher nicht erhalten werden, da alle gewöhnlichen Kondensationsmittel nur eine Selbstkondensation des Ketons zu Dypnon resp. Triphenylbenzol verursachen³⁾. So erhielt ich beim Erhitzen eines Gemisches von 6 g Acetophenon mit 7 g Anilin auf 180° bei Gegenwart von 2 g Zink-

¹⁾ Werner, Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 210 [1899]. — Base, Amer. Chem. Journ. **20**, 646, 660 [1898]. — André, Ann. chim. phys. [6] **3**, 66 [1884]. — Isambert, Compt. rend. **66**, 1261 [1868]. — Thoms, diese Berichte **20**, 743 [1887]. — Kuriloff, Ref. d. Ztschr. f. anorg. Chem. **15**, 344 [1897].

²⁾ L. Claisen, diese Berichte **20**, 2931 [1896]. Hr. Geh.-Rat Claisen hat mich in liebenswürdiger Weise ermächtigt, meine Resultate bezüglich des Acetophenon-anils zu publizieren, obgleich seine eigenen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen waren.

³⁾ Vergl. Engler und Heine, diese Berichte **6**, 638 [1873].

chlorid neben geringen Mengen eines braunen Öls hauptsächlich nur lange, weiße Nadeln (Schmp. 170°), die sich als Triphenyl-benzol erwiesen. Sehr glatt vollzieht sich jedoch die Reaktion im gewünschten Sinne, wenn man statt Chlorzink das Zinkchlorid-Anilin verwendet. Das Verfahren ist folgendes: 20 g Acetophenon und 25 g Anilin werden im Ölbad auf 160° erhitzt und 1 g Zinkchlorid-Anilin hinzugegeben. Nach kurzer Zeit entweicht unter lebhafter Reaktion Wasserdampf. Man steigert die Temperatur während einer halben Stunde auf 180° und läßt dann erkalten. Zur öligen Schmelze, aus der beim Erkalten das komplexe Salz auskristallisiert, gibt man etwas Chloroform und filtriert vom Zinksalz ab. (Letzteres wird durch Waschen mit wenig Äther rein weiß und kann zu einer neuen Kondensation direkt verwendet werden.) Das Chloroform wird verjagt und das zurückbleibende Öl bis 220° abdestilliert, der Rest im Vakuum fraktioniert. Bei 37 mm geht der Hauptanteil bei 198—200° als blaßgelbes Öl über, das in der Vorlage sehr rasch zu weißen Kristallen erstarrt. Aus den höheren Fraktionen läßt sich noch eine kleine Menge durch erneutes Destillieren gewinnen. Schmelzpunkt eines frisch hergestellten Präparats 41°. Ausbeute wechselnd. Im günstigsten Falle 18 g.

0.1520 g Sbst.: 0.4798 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1046 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0651 g H₂O.

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.71.
Gef. • 86.07, 86.45, » 6.77, 6.35.

Das Acetophenon-anil ist in den gebräuchlichen Solvenzien leicht löslich und wird durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in Acetophenon (das Phenylhydrazon schmolz bei 105°) und Anilin gespalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe. Das Acetophenon-anil hält sich in verschlossenen Gefäßen wohl, zerfließt aber an der Luft bald unter teilweiser Zersetzung. Bei der Kondensation bildet sich in kleiner Menge ein höher schmelzender Körper gleicher Zusammensetzung, der aber noch nicht näher untersucht ist.

Es mögen hier noch einige Keton-imide beschrieben werden, die mittels der Chlorzink- resp. Zinkchloridamin-Methode erhalten wurden.

1. Bis-diphenylmethylen-*p*-phenyldiamin, (C₆H₅)₂C:N, C₆H₄.N:C(C₆H₅)₂. 11 g Benzophenon und 5 g *p*-Phenyldiamin werden mit 1 g Zinkchlorid eine halbe Stunde auf 165—170° erhitzt, die Schmelze mit etwas Chloroform ausgekocht, filtriert und nach dem Verjagen des Chloroforms der Rückstand aus Alkohol unkristallisiert. Rein goldgelbe, gezahnte Plättchen. Schmp. 186°.

0.1707 g Sbst.: 0.5482 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — 0.3036 g Sbst.: 17.75 ccm N (19.5°, 753 mm).

$C_{32}H_{24}N_2$. Ber. C 88.03, H 5.54, N 6.43.

Gef. » 87.59, » 5.62, » 6.76.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol: Lösungsmittel 21.64 g, 21.27 g; Sbst. 0.5048 g, 0.7850 g; Siedepunkterhöhung 0.145°, 0.197°. $K = 2610$.

Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 418, 487.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Anilin, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. Durch heiße verdünnte Mineralsäuren wird sie leicht in die Komponenten gespalten.

Benzophenon und *p*-Phenylendiamin verbinden sich zum kleinen Teil bei ca. 165° auch ohne Kondensationsmittel. Es werden aber stets beide Amidogruppen des Phenylendiamins substituiert, wenn man auch das Verhältnis der Ausgangsstoffe ändert.

Das Zinksalz, das sich bei der Reaktion bildet, hat die Formel $ZnCl_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Es kann auch durch Vermischen einer wäßrigen, neutralen Chlorzink- und einer Phenylendiaminlösung gewonnen werden. Weiße, mikroskopisch kleine, zu Büscheln verwachsene Nadeln.

0.3492 g Sbst.: 0.3946 g AgCl. — 0.2010 g Sbst.: 0.2336 g AgCl.

$ZnCl_2(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)$. Ber. Cl 29.02. Gef. Cl 27.94, 28.74.

Das Salz ist sehr beständig, in Wasser, Äther und Chloroform unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, krystallisiert daraus in kleinen Spießeln. Durch Säuren oder Alkalien wird das Salz sehr rasch zerlegt.

2. Fluorenon-anil, $(C_6H_4)_2C:N \cdot C_6H_5$. 5 g Fluorenon und 5 g Anilin werden bei 170° mit ca. 0.5 g Zinkchlorid oder 1 g Zinkchlorid-Anilin versetzt. Nach 20 Minuten ist die Reaktion beendet. Es wird wie bei 1. weiter verfahren. Goldgelbe Nadeln, rosettenförmig gruppiert. Schmp. 89° (aus Äther). Ausbeute 4 g.

0.1332 g Sbst.: 0.4370 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$C_{19}H_{13}N$. Ber. C 89.38, H 5.14.

Gef. » 89.48, » 5.36.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Benzin. Beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure färbt sie sich rot und erleidet langsam Zersetzung in Fluorenon und Anilin. Durch verdünnte Mineralsäuren erfolgt die Spaltung erst beim Erwärmen.

3. Fluorenon-*p*-toluidin. Kondensation wie bei 2. Glänzend goldgelbe Nadeln, Schmp. 124° (aus Alkohol).

0.1536 g Sbst.: 0.5056 g CO_2 , 0.0812 g H_2O . — 0.1490 g Sbst.: 0.4885 g CO_2 , 0.0771 g H_2O .

$C_{20}H_{15}N$. Ber. C 89.19, H 5.62.

Gef. » 89.78, 89.41, » 5.91, 5.79.

Eigenschaften wie bei 2. Im Gegensatz zum Benzophenon-*p*-toluidin¹⁾ ist die vorliegende Substanz äußerst krystallisationsfähig.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4760 [1909]

4. Diphenylenmethylen-*p*-amidophenol, $(C_6H_4)_2C:N.C_6H_4.OH$. Fluorenon und *p*-Amidophenol vereinigen sich relativ leicht. Schon bei 140° tritt Blasenentwicklung ein. Man erhitzt auf 170° und setzt dann ein wenig Zinkchlorid hinzu, um die Reaktion zu vervollständigen. Die Schmelze wird direkt aus Alkohol umkrystallisiert. Große, glänzend dunkelbraune Platten, welche beim Erhitzen oder längeren Liegen gelb werden unter Verlust von Krystallalkohol. Schmp. $218-219^\circ$ unter Rotfärbung. Ausbeute ca. 5 g bei je 5 g Ausgangsmaterial.

0.6128 g Sbst. verloren, 1 Stunde auf 120° erhitzt, 0.0910 g.

$C_{19}H_{13}NO + 1 C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 14.51. Gef. $C_2H_5.OH$ 15.01.

0.1150 g Sbst.: 0.3563 g CO_2 , 0.0515 g H_2O .

$C_{19}H_{13}NO$. Ber. C 84.10, H 4.83.

Gef. » 84.50, » 5.01.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Ligroin. Die Substanz ist sehr beständig. Kochende, konzentrierte Salzsäure bewirkt erst eine geringe Zersetzung. In Alkalien löst sie sich mit dunkelroter Farbe und fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd in gelben Flocken unverändert wieder aus.

5. Bis-diphenylenmethylen-*p*-phenylendiamin, $(C_6H_4)_2C:N.C_6H_4.N:C(C_6H_4)_2$. 11 g Fluorenon, 5 g Phenylendiamin und ca. 1 g Zinkchlorid werden bei 170° eine halbe Stunde erhitzt. Die erkaltete, schwarzrote Reaktionsmasse wird mit viel Chloroform ausgekocht (am besten im Soxhlet'schen Apparat). Aus der Lösung krystallisieren beim Erkalten reichliche Mengen von kleinen, glänzenden, roten Nadeln. Aus Chloroform-Äther-Gemisch in längeren Spießeln. Schmp. 278° , Ausbeute 8 g.

0.1760 g Sbst.: 0.5737 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.1572 g Sbst.: 0.5132 g CO_2 , 0.0644 g H_2O .

$C_{32}H_{20}N_2$. Ber. C 88.85, H 4.66.

Gef. » 88.90, 88.88, » 4.11, 4.58.

Die Substanz ist in allen Solvenzien schwer löslich. Am besten lösen Chloroform, Benzol und heißes Nitrobenzol. In Alkohol, Äther und Essigsäure auch in der Hitze sehr wenig löslich. Gegen verdünnte Mineralsäuren ist die Substanz auch beim Kochen ziemlich resistent, durch konzentrierte Säuren wird sie jedoch glatt in die Komponenten gespalten. — Fluorenon und *p*-Phenylendiamin vereinigen sich auch ohne Kondensationsmittel zum kleinen Teil bei ca. 170° .

Die Untersuchung wird weiter ausgedehnt, und zwar soll zunächst geprüft werden, ob bei anderen, in der organischen Chemie so zahlreich bekannten Zinkchlorid-Kondensationen vielleicht ähnliche Verhältnisse obwalten.

Ich kann nicht unterlassen, Hrn. Prof. F. J. Moore in Boston meinen besten Dank auszusprechen für das lebenswürdige Entgegenkommen, das er mir bei der Abgrenzung des Arbeitsgebietes bewiesen hat.

Leipzig, Phys.-chem. Institut, Juli 1910.