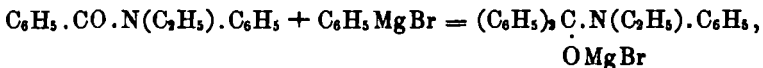


**405. M. Busch und Martin Fleischmann:**  
**Über die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloid auf Anilide**  
**und deren Chloride.**

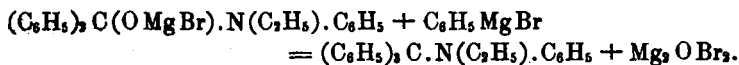
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. August 1910.)

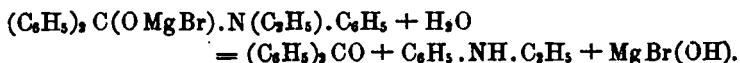
Nach einer Untersuchung von C. Béis<sup>1)</sup> reagieren Säureamide mit 2 Mol. Alkylmagnesiumhaloid unter Bildung von Magnesiumverbindungen, die durch Wasser in Magnesiumsalz, Keton und Ammoniak zerlegt werden. Sind jedoch beide Amidwasserstoffatome durch Alkyl vertreten, d. h. wählt man acylierte sekundäre Aniline, so verläuft der Prozeß, wie wir festgestellt haben, nur partiell in der oben angedeuteten Richtung: ein erheblicher Teil des Anilids kann eine andere Umwandlung erfahren, wobei der Effekt der Reaktion darin besteht, daß der Amidsauerstoff gegen zwei Alkyle ausgetauscht wird. Unsere Versuche haben wir mit Benzoyl-äthylanilin angestellt, und zwar brachten wir Magnesiumbrombenzol zur Einwirkung. Aus dem Reaktionsprodukt entstanden beim Zerlegen mit Wasser einerseits Benzophenon und Anilin, andererseits Triphenylmethyl-äthylanilin. Die erste Phase des Prozesses vollzieht sich demgemäß unter Aufnahme von 1 Mol. Alkylmagnesiumhaloid:



worauf dann noch ein weiteres Molekül folgendermaßen zu reagieren vermag:



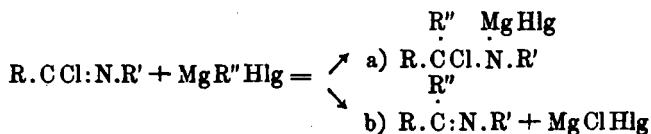
Wird nun die Reaktionsmasse mit Wasser behandelt, so zerfällt das in der ersten Phase stehen gebliebene Additionsprodukt in Benzophenon und Äthylanilin:



Weiterhin haben wir Alkylmagnesiumhaloid mit einem Säureimidchlorid,  $\text{R} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{R}$ , zusammengebracht. Verbindungen dieser Art sind in ihrem Verhalten gegen Grignards Reagens bisher noch nicht untersucht worden; sie bieten insofern Interesse, als die Reaktion an der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung (a), an dem sehr

<sup>1)</sup> Compt. rend. 137, 575 (Chem. Zentralbl. 1903, II, 1110).

beweglichen Halogenatom (b) oder schließlich an beiden Stellen zugleich einsetzen kann; in den beiden ersten Fällen:



war allerdings als Endprodukt ein und dieselbe Verbindung zu erwarten, da Chloride der Form a spontan Salzsäure abzugeben pflegen, bezw. hier vermutlich direkt Magnesiumhaloid abspalten. Bei der ziemlich lebhaft einsetzenden Reaktion wird tatsächlich sofort Magnesiumsalz aus der ätherischen Lösung abgeschieden; ob dasselbe auf diesem oder jenem Wege entstanden ist, läßt sich natürlich nicht entscheiden.

Obwohl die vorstehend skizzierte Reaktion die gewöhnliche zu sein scheint und durchweg glatt verläuft, so haben wir doch beobachtet, daß unter gewissen Bedingungen, die festzulegen allerdings nicht gelang, Magnesiumbrombenzol gleichzeitig sowohl am Halogen, wie an der C:N-Bindung des Imidchlorids angreifen kann, indem bei einem Versuch aus Benzanilidimidchlorid und Phenylmagnesiumbromid Triphenylmethyl-anilin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , als Nebenprodukt gefunden wurde.

#### Experimentelles.

##### Benzoyl-äthylanilin und Phenylmagnesiumbromid.

1 g Magnesiumband wurde in ca. 80 ccm Äther mit 7 g Brombenzol (2 Mol.) in Lösung gebracht und 4 g Benzoyläthylanilin (1 Mol.) hinzugefügt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich rosa, zugleich kam Magnesiumsalz zur Ausscheidung, das schließlich, nachdem die Flüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, als halbölige Masse die Gefäßwandung bedeckte. Nuncmehr wurde der Kolbeninhalt mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak und Salmiak tüchtig durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet, der Äther zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol versetzt. Aus dieser Lösung kamen über Nacht schöne, glänzende, wasserhelle, flache Prismen oder Täfelchen zur Abscheidung, die unscharf gegen  $92^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmolzen, während in der Mutterlauge neben Monoäthylanilin sich Benzophenon vorfand; das Amin wurde als salzsaures Salz vom Schmp.  $175^\circ$ , das Keton als solches in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp.  $48^\circ$  isoliert.

Das erst erwähnte, bei 92° schmelzende Reaktionsprodukt ist leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol und erweist sich seinem Verhalten nach als Triphenylmethyl-äthyl-anilin,  $(C_6H_5)_3C.N(C_2H_5).C_6H_5$ , indem es sehr leicht — schon in alkoholischer Lösung — in Triphenyl-carbinol und Äthyl-anilin zerfällt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol erhielten wir schließlich reines Triphenylcarbinol vom Schmp. 161—162°, während in den Lösungen Äthylanilin — isoliert als Chlorhydrat — vorhanden war. Auf diese geringe Beständigkeit ist es auch zurückzuführen, daß die Analyse einen etwas zu niedrigen Wert für Stickstoff ergab, indem die zwar schön ausgebildeten Krystalle doch schon Triphenylcarbinol enthielten, worauf auch das Verhalten beim Schmelzen hindeutet.

0.198 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{27}H_{25}N$ . Ber. N 3.86. Gef. N 3.22.

Die Rohausbeute an Triphenylmethyl-äthylanilin betrug 0.7 g.

**Benzanilid-imidchlorid und Methylmagnesiumjodid.**

Läßt man die ätherische Lösung des Chlorids (5 g) in eine gleiche Lösung der doppelten molekularen Menge Methylmagnesiumjodid (aus 1 g Magnesium und 6.6 g Jodmethyl) langsam durch den Rückflußkühler<sup>1)</sup> einlaufen, so findet in ziemlich lebhafter Reaktion die Vereinigung statt. Die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit mit kalter Salmiaklösung behandelt, die ätherische Schicht getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Da aus dem öligen Rückstand ein einheitliches Produkt nicht zu isolieren war, wurde derselbe gleich der Hydrolyse durch Kochen mit Salzsäure unterworfen; dabei erhielten wir in reichlicher Menge Anilin und Acetophenon, ein Zeichen, daß das Reaktionsprodukt im wesentlichen aus Acetophenon-anil,  $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_3$ , bestand.

Bei dem in der gleichen Weise ausgeführten Versuch mit

**Benzanilid-imidchlorid und Äthylmagnesiumbromid** entstand ebenfalls ein dickflüssiges Öl, in dem zweifellos das Anil des Äthyl-phenyl-ketons enthalten war, denn unter dem Einfluß von Salzsäure zerfiel dasselbe in Anilin und Äthyl-phenyl-keton, das rein den Schmp. 21° besaß.

<sup>1)</sup> Bei allen Versuchen wurde der kürzlich angegebene Apparat (diese Berichte 43, 743 [1910]) verwendet.

Das Einwirkungsprodukt von

Benzanilid-imidchlorid und Phenylmagnesiumbromid liefert beim Behandeln mit Wasser und Abdestillieren der ätherischen Reaktionsflüssigkeit eine rote Krystallmasse, aus der durch Umkrystallisieren aus Alkohol große, orangerote Blätter oder quadratische Tafeln gewonnen wurden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der bei Gegenwart von Mineralsäuren eintretende Zerfall in Anilin und Benzophenon ließ keinen Zweifel, daß in dem Reaktionsprodukt Benzophenon-anil (Diphenylmethylen-anilin) vorlag. Die rote Färbung ist, trotzdem sie beim Umkrystallisieren aus Alkohol hartnäckig erhalten blieb, der Verbindung nicht eigentümlich, denn sie verschwindet, sobald man etwas Tierkohle anwendet oder die Substanz einige Zeit über Schmelztemperatur erhitzt; wir erhielten das Anil dann in den bekannten hellgelben, rhombischen Tafeln. Die Angaben über den Schmelzpunkt des Diphenylmethylen-anilins schwanken zwischen  $109^{\circ}$  und  $117^{\circ 1)}$ ; wir fanden in Übereinstimmung mit Mackenzie bei häufig umkrystallisierten Proben stets  $113-114^{\circ}$ , und zwar zeigten auch die orangeroten Krystalle genau diesen Schmelzpunkt. Bei der Darstellung des Anils nach obigem Verfahren zeigt es stets die oben erwähnte rote Färbung; wir haben den Versuch mehrmals wiederholt, da einmal eine nicht unerhebliche Menge Triphenylmethyl-anilin,  $(C_6H_5)_3C.NH.C_6H_5$ , in der Reaktionsmasse sich vorfand, konnten aber, wie eingangs bemerkt, diese Wahrnehmung später nicht wieder machen, trotzdem wir schließlich mit dem Dreifachen der berechneten Menge Magnesiumbrombenzol arbeiteten.

Das Triphenylmethyl-anilin wurde als solches erkannt sowohl an den physikalischen Eigenschaften der Substanz wie an dem leicht eintretenden Zerfall in Anilin und Triphenylcarbinol.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Beilstein III (150), ferner Reddelien, diese Berichte **42**, 4760 [1909]. Unsere Vermutung, daß möglicherweise verschiedene Formen des Anils (vergl. die folgende Abhandlung) existieren, bestätigte sich nicht.