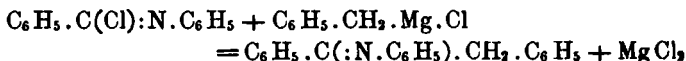


406. M. Busch und Ferd. Falco: Zur Kenntnis der Ketonanile.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)
(Eingegangen am 2. August 1910.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung dargelegt wurde, führt die Reaktion zwischen Alkylmagnesiumhaloid und Benzanilid-imidchlorid auf sehr bequemem Wege zu Ketonanilen. Da dieser Prozeß unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt verläuft und eine ausgedehnte Variierung in Bezug auf die drei Alkyle des Anils $R'.C(:N.R).R''$ zuläßt, andererseits keine höhere Temperatur als die des siedenden Äthers erfordert, so bot dieser neue Weg einige Aussicht, zu den von der Hantzsch-Wernerschen Theorie vorausgesehenen stereoisomeren Formen von Anilen zu gelangen, deren bisher nur einige wenige und diese nicht ganz einwandfrei erkannt worden sind¹⁾.

Ein für unsere Zwecke geeignetes Untersuchungsobjekt suchten wir zunächst in dem bisher noch nicht bekannten Desoxybenzoinanil, als Abkömmling eines unsymmetrischen Ketons, das sich nach den Erfahrungen von Busch und Fleischmann (vergl. die vorhergehende Abhandlung) aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzanilid-imidchlorid aufbauen lassen sollte. Als wir jedoch entsprechend der Gleichung:

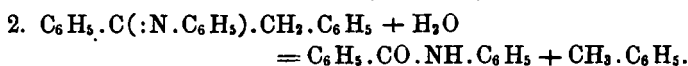
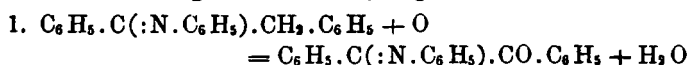


die Komponenten in äquimolekularen Mengen zusammenbrachten, fanden wir zu unserem Erstaunen in der ätherischen Reaktionsflüssigkeit eine Base vor, die viel höheren Stickstoffgehalt und ganz andere chemische Eigenschaften aufwies als Desoxybenzoinanil erwarten ließ. Dieses Produkt entpuppte sich als Diphenyl-benzenylamidin; seine Bildung ist darauf zurückzuführen, daß ein erheblicher Teil des Säure-imidchlorids unangegriffen bleibt und dieser sich bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse mit Anilin, das partiellem Zerfall von bereits gebildetem Anil entstammen muß, zum Amidin vereinigt. Angesichts dieses Befundes haben wir, um den Zerfall des einmal gebildeten Anils hintanzuhalten, bei der Isolierung des Reaktionsprodukts die Gegenwart von Wasser nach Möglichkeit ausgeschlossen, ohne

¹⁾ Vergl. diesbezüglich Straus und Ackermann, diese Berichte **43**, 596 [1910]. Die vorliegende Untersuchung war übrigens zum großen Teil schon vor dem Erscheinen der genannten Abhandlung ausgeführt; sie mußte abgebrochen werden, da der eine von uns an der Weiterführung verhindert war.

dadurch allerdings die Bildung von Amidin ganz vermeiden zu können. Tatsächlich gelang es jetzt aber, größere Mengen von Desoxybenzoin-anil zu bekommen. Bringt man dagegen Grignards Reagens in großem Überschuß zur Einwirkung auf das Säureimidchlorid, so entsteht Amidin nur in verschwindend geringer Menge, während das gesuchte Anil nun das Hauptprodukt bildet.

Auf der Suche nach den beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Formen des Desoxybenzoin-anils glaubten wir uns anfangs vom Glück begünstigt, indem das zunächst erhaltene Anil, Nadeln vom Schmp. 89°, sich unter verschiedenen Bedingungen leicht in eine in derben Prismen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 105° umwandeln ließ, die ähnliches chemisches Verhalten zeigte. Diese Umwandlung wurde z. B. bei längerem Erhitzen über Schmelztemperatur, bei direkter Sonnenbestrahlung in Lösung usw. beobachtet; die nähere Untersuchung lehrte jedoch, daß in dem vermeintlichen Isomeren Benzil-anil vorliegt, die fragliche Umwandlung also durch einen Oxydationsprozeß hervorgerufen wird. Unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichts verläuft der Prozeß, da aus der Lösung zunächst Benzanilid abgeschieden wird, folgendermaßen:



Benzanilid kann natürlich auf analogem Wege auch aus Benzil-anil — hier neben Benzaldehyd — entstanden sein.

Wir haben uns dann dem Anil eines rein aromatischen, unsymmetrischen Ketons, dem Phenyl- α -naphthyl-keton-anil zugewandt, das sich auf unserem Wege ohne Schwierigkeit aus α -Naphthylmagnesiumbromid und Benzanilid-imidchlorid darstellen läßt. Hier fanden wir nun tatsächlich eine Verbindung mit gut ausgebildeter Dimorphie: Es existieren zwei Formen der Base, die sich wechselseitig in einander umwandeln lassen und deutlich verschieden sind hinsichtlich Krystallform und Schmelzpunkt, jedoch in allen anderen bisher beobachteten Eigenschaften — Farbe, Löslichkeit und chemisches Verhalten — so vollkommene Übereinstimmung zeigen, daß es sich eben nur um einen Fall von Dimorphie, sogenannte »physikalische Isomerie«, handeln dürfte. Wenn auch anzunehmen ist, daß stereoisomere Formen derartiger Ketonanile eine weitgehende Ähnlichkeit in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzen werden, so fehlt doch bei unseren beiden Substanzen bisher ein Kriterium, welches auf einen Unterschied im molekularen Bau, d. h. auf Stereoisomerie, schließen ließ. Für unsere Ansicht spricht vor allen Dingen auch,

daß die Salze beider Formen identisch befunden wurden. Eine endgültige Entscheidung bleibe der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Benzanilid-imidchlorid und Benzyl-magnesiumchlorid.

I. Die ätherische Lösung (ca. 75 ccm) von 1 g Magnesium und 5 g Benzylchlorid wurde langsam mit der äquimolekularen Menge Benzanilid-imidchlorid (9 g), ebenfalls in Äther gelöst, versetzt, noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nun unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit von dem rötlichen Niederschlag, der im wesentlichen aus Chlormagnesium besteht, abfiltriert. Läßt man jetzt das Filtrat im verschlossenen Kolben längere Zeit stehen, so kommt ein gelbes Krystallpulver zur Abscheidung, das sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Das so gereinigte Produkt stellt sehr kleine, gelbliche Prismen dar, erweicht über 292° und schmilzt bei 299° unter Zersetzung; es ist das Chlorhydrat einer in lebhaft glänzenden, wasserhellen Nadeln krystallisierenden Base, die bei 144° schmilzt und sich als Diphenyl-benzenylamidin, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, erwies.

Analyse des Chlorhydrats: 0.2587 g Sbst.: 0.1232 g AgCl.

$C_{19}H_{16}N_2, HCl$. Ber. Cl 11.5. Gef. Cl 11.77.

Analyse der Base: 0.1271 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.33.

Das Filtrat vom salzsauren Benzenylamidin hinterließ beim Verdunsten des Äthers ein in rötlichem Öl eingebettetes Krystallgemenge, das aus Diphenylbenzenylamidin und Desoxybenzoin-anil bestand. Durch vorsichtiges Behandeln des vom anhaftenden Öl durch Abpressen auf Ton befreiten Produkts mit wenig lauwarmem Alkohol ließ sich das Amidin in Lösung bringen, während das Anil zum größten Teil zurückblieb; nunmehr mit siedendem absolutem Alkohol aufgenommen, fiel letzteres in den unten näher beschriebenen gelblichen Nadeln aus.

Wird die ätherische Reaktionsflüssigkeit aus äquimolekularen Mengen Benzanilid-imidchlorid und Benzylmagnesiumchlorid direkt mit (ammoniak- und salmiakhaltigem) Wasser behandelt, so findet man beim Abdestillieren des Äthers in überwiegender Menge Diphenylbenzenylamidin im Rückstand vor.

Wie eingangs dargelegt, kann man die Bildung des Amidins durch Verwendung eines Überschusses an Alkylmagnesiumbromid ausschalten. Für die Darstellung von

Desoxybenzoin-anil, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$,

verfährt man deshalb folgendermaßen: 1 g Magnesiumbromid wird in ca. 75 ccm Äther mit 5 g Benzylchlorid unter Verwendung des in

einer früheren Mitteilung¹⁾ angegebenen Apparates auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und die ätherische Lösung von 5 g Benz-anilid-imidchlorid in kleinen Portionen durch den Kühler hinzugegeben, wobei der Eintritt der Reaktion sich durch Aufwallen der Flüssigkeit kundgibt. Auf die Qualität des Imidchlorids ist besonderes Gewicht zu legen. Die gelbe Reaktionsflüssigkeit, in der reichlich Magnesiumsalz zur Abscheidung gekommen, wird im Scheidetrichter mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak und Salmiak durchgeschüttelt, die ätherische Schicht kurze Zeit mit Pottasche getrocknet und der Äther nunmehr fast ganz abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit etwas Alkohol, bis ein etwa entstehender Niederschlag sich gerade wieder löst. Beim Verdunsten der letzten Anteile Äther geseht die Flüssigkeit bald zu einem gelblichen Krystallbrei von Desoxybenzoin-anil. Ausbeute ca. 5 g Rohprodukt.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gewinnt man die Verbindung vollkommen rein in ganz schwach gelblichen, zu großen Büscheln vereinigten, langen, feinen Nadeln, die bei 89° schmelzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol ist, namentlich solange die Substanz noch unrein, einige Vorsicht geboten und längeres Kochen zu vermeiden, da sonst Verschmieren und teilweiser Zerfall in Desoxybenzoin und Anilin erfolgt. Aus einer Lösung, die längere Zeit gestanden, war schließlich reines Desoxybenzoin in großen, farblosen Tafeln vom Schmp. 55° auskrystallisiert. Versetzt man die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so geseht die Flüssigkeit alsbald zu einem aus glänzenden Blättchen von Anilinsulfat bestehenden Brei; auf Zusatz von Wasser wurden diese in Lösung gebracht, während zugleich Desoxybenzoin auskrystallisierte.

Desoxybenzoin-anil ist sehr leicht löslich in Benzol und Äther, auch leicht in warmem Alkohol und wird selbst von Petroläther in erheblicher Menge aufgenommen. Aus Äther-Petroläther fallen schöne seidenglänzende, lange Nadeln an.

0.1392 g Sbst.: 6.2 ccm N (16.5°, 742 mm).

$C_{20}H_{17}N$. Ber. N 5.17. Gef. N 5.24.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Angewandt: 17.31 g Benzol.

I. 0.187 g Sbst.: 0.219° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

II. 0.2994 » » 0.352° » » »

Mol.-Gew. Ber. 271. Gef. I 247. II 246.

Wird Desoxybenzoin-anil kurze Zeit zum Schmelzen oder auch bis 110° erhitzt, so erleidet es keine Veränderung, erwärmt man dagegen 2—3 Stunden auf etwas über 100°, so wird es zu erheblichem

¹⁾ Diese Berichte 43, 743 [1910].

Teil zu Benzil-anil oxydiert, das aus der absolut-alkoholischen Lösung der braunen Schmelze in langgestreckten Prismen oder Säulen zur Abscheidung kommt. Dieser Oxydationsprozeß wird auch durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur schon eingeleitet, so namentlich beim Durchstreichen von Luft durch die ätherische Lösung. Aus einer Ligroin-Lösung, die längere Zeit an einem warmen Ort (bei 40—50°) gestanden, um das Lösungsmittel zu verdunsten, war aus den letzten Anteilen ebenfalls Benzil-anil auskrystallisiert. Läßt man eine Lösung von Desoxybenzoin-anil in Petroläther von der Sonne bestrahlen, so färbt sich die schwach gelbliche Flüssigkeit bald gelb und nach etwa 5—6 Stunden kommen farblose Blättchen zur Abscheidung, die sich als Benzanilid erwiesen, während beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels die gelben Prismen des Benzilanils auskrystallisieren. Die letzten Mutterlaugen hinterließen beim völligen Verdunsten des Solvens ein gelbes Öl.

Das Benzil-anil zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 105°, bei Gegenwart von Mineralsäure zerfiel es in Anilin und Benzil, auch gab eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung die entsprechenden Zahlen.

0.1498 g Sbst.: 6.8 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{20}H_{15}ON$. Ber. N 4.91. Gef. N 5.13.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: 16.49 g Lösungsmittel.

I. 0.1881 g Sbst.: 0.217° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

II. 0.313 » » 0.358° » »

Mol.-Gew. Ber. 285. Gef. I 263. II 269.

Phenyl- α -naphthyl-keton-anil, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C_{10}H_7$.

Zur ätherischen Lösung von α -Naphthylmagnesiumbromid läßt man langsam die doppelte molekulare Menge Benzanilid-imidchlorid, ebenfalls in Äther gelöst, fließen, erhält die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit am Rückflußkühler beim Sieden und entfernt nun die Magnesiumsalze unter Kühlung durch Behandeln mit ammoniak- und salmiakhaltigem Wasser. Die kurze Zeit über Pottasche getrocknete ätherische Lösung wird stark eingeengt und dann etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzugefügt, worauf beim langsamen Verdunsten des Äthers das Ketonanil sich als feste Krystallkruste neben einem dickflüssigen Öl am Boden des Gefäßes absetzt. Die durch Abpressen vom Öl befreiten Krystalle löst man behufs Reinigung in wenig Chloroform, von dem sie sehr leicht aufgenommen werden, und gibt etwa das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Das nach einiger Zeit auskrystallisierende Anil wird durch nochmaliges Wiederholen der Operation analysenrein erhalten.

Das zunächst ausfallende Produkt bildet gewöhnlich schwach gelbliche, blättrige Krystalle, die bei 99—100° schmelzen; bei weiterem Umkrystallisieren geht aber der Schmelzpunkt zurück, und es zeigen sich neben den Blättern würfelförmliche Krystalle oder längliche Prismen (Säulen), die bereits bei 93° schmelzen.

Die nähere Untersuchung hat dann ergeben, daß man nach Belieben die eine oder die andere Form erhalten kann.

A) Die höher schmelzende Form (A) fällt bei der Darstellung des Anils gewöhnlich zunächst an; sie bildet sich ferner regelmäßig, wenn die Krystallisation aus konzentrierter Lösung (Chloroform-Alkohol), also innerhalb kurzer Zeit, erfolgt, sicher, wenn man dabei mit einem hochschmelzenden Krystall geimpft hat. Nimmt man beim Lösen der Substanz etwas mehr Chloroform, so daß die Krystallisation erst im Verlauf von 1—2 Tagen vor sich geht, so entsteht gewöhnlich ein Gemenge beider Formen, und beim wiederholten Umkrystallisieren geht die Menge des hochschmelzenden Körpers mehr und mehr zurück, bis sie ganz verschwindet, bezw. in der Lösung bleibt.

Sehr interessant ist, daß die höher schmelzende Form sich gleichsam etwas stabilisieren läßt, indem man das Anil — gleichgültig jetzt welcher Art — kurze Zeit bis auf 180° erhitzt, d. h. einige Minuten in ein Paraffinbad von 180° taucht. Löst man jetzt die beim Erkalten glasig erstarrte Schmelze, so kommt unter jeder Bedingung zunächst der höher schmelzende Körper A zur Abscheidung, selbst wenn man mit einem Krystall der anderen Form geimpft hatte. Nach unseren Beobachtungen bleibt die so gewonnene Substanz beim Umkrystallisieren auch auffallend lange in dieser Form erhalten; erst beim dritten Umkrystallisieren kamen einige wenige Säulen zum Vorschein. Der Versuch ist häufig und immer wieder mit dem gleichen Resultat ausgeführt worden, so daß es sich nicht wohl um eine zufällige Erscheinung handeln kann. Bemerkenswert ist noch, daß der gleiche Effekt durch Schmelzen bei tieferer Temperatur, d. h. bis zu 150°, nicht erreicht wurde.

Die Form A bildet längliche, sechsseitige Blätter, die ihrem optischen Verhalten nach dem monoklinen System angehören¹⁾; zuweilen gewinnt man 7—8 mm lange, dicke Platten, die leider abgerundete Flächen zeigten und deshalb der Messung nicht zugänglich waren. Sie beginnen etwas über 100° zu erweichen und schmelzen bei 101° zu klarem Öl. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, auch leicht in Äther; Alkohol löst erst in der Wärme leicht.

¹⁾ Nach freundl. Mitteilung von Hrn. Prof. Lenk, dahier.

B) Das niedriger schmelzende Anil (B) krystallisiert aus Chloroform-Alkohol oder Äther-Alkohol in schwach gelblichen, würfelähnlichen Krystallen, die eine ansehnliche Größe erreichen können, oder in schön ausgebildeten, langgestreckten, glasglänzenden, klaren Prismen, deren krystallographische Untersuchung wir der Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. Lenk, dahier, verdanken.

»Die Krystalle, bis 4 mm Länge und 1 mm Dicke erreichend, gelblich, durchsichtig, zeigen sich an Prisma und Basis zusammengesetzt, an einzelnen tritt eine unsymmetrische Pyramidenfläche auf. Die Zugehörigkeit zum triklinen Krystallsystem ergibt sich aus den Messungen:

$$\infty P = 83^{\circ} 18'$$

$$OP: \infty P = 126^{\circ} 34' \text{ bzw. } 127^{\circ} 47'$$

Auslöschungsschiefe auf

$$\infty P = 22^{\circ}, \ast$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 93° ; in den Löslichkeitsverhältnissen ist ein Unterschied gegenüber A kaum erkennbar.

Die Form B wird, wie oben bereits bemerkt, immer dadurch erhalten, daß man A wiederholt aus nicht zu konzentrierten Lösungen in Chloroform- oder Äther-Alkohol auskrystallisieren läßt, sonderlich beim Impfen mit einem Krystall von B. Jedoch blieb auch in letzterem Falle, wenn man von reinem A ausgegangen war, meist ein erheblicher Teil in der ursprünglichen Form erhalten. Löst man eine der beiden Formen in siedendem absolutem Alkohol, so beginnt die Krystallisation erst nach längerem Stehen der Lösung, und zwar fanden wir hierbei immer würfelähnliche Krystalle vom Schmp. 93° vor. Im allgemeinen zeigt sich, daß aus allen Lösungen, in denen die Krystallisation langsam vor sich geht, vorzugsweise Würfel oder Säulen (B) gebildet werden und diese selbst dann überwiegen, wenn man mit einem Krystall von A geimpft hatte.

Dagegen kann man aus konzentrierten Lösungen von A, wenn diese mit B geimpft werden und die Krystallisation durch Reiben angeregt und beschleunigt wird, ein aus kleinen Prismen bestehendes Krystallpulver bekommen, das bei 93° schmilzt. Hier hat sich also die Umwandlung von A in B in kürzester Frist allein durch Animpfen vollzogen, und auf dem gleichen Wege gelingt auch die Überführung von B in A, ein wesentliches Moment für die Ansicht, daß es sich hier nur um einen Fall von Dimorphie handelt.

Die stets glasig erstarrenden Schmelzen der einen oder der anderen Form wie die Mischung beider schmelzen unscharf zwischen $95-97^{\circ}$.

0.111 g Sbst.: 0.3631 g CO_2 , 0.056 g H_2O . — 0.1962 g Sbst.: 8 ccm N (17° , 739 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 89.90, H 5.53, N 4.56.

Gef. » 89.22, » 5.60, » 4.60.

Mol.-Gew. von A: 0.218 g Sbst. in 27.2 g Benzol = 0.138° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

$C_{23}H_{17}N$. Mol.-Gew. Ber. 307. Gef. 290.

Mol.-Gew. von B: 0.2232 g Sbst. in 26.35 g Benzol = 0.139° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 307. Gef. 304.

Das Phenyl- α -naphthyl-ke-ton-anil ist schwach basischer Natur. Übergießt man die Substanz mit alkoholischer Salzsäure, so färbt sie sich intensiv gelb und geht langsam in Lösung. Beim Kochen wird die gelbe Lösung bald farblos, indem Spaltung in Anilin und Phenyl-naphthyl-ke-ton erfolgt, welch letzteres auf Wasserzusatz als dickflüssiges Öl abgeschieden wird. Mit wenig Alkohol aufgenommen, fiel es nach einiger Zeit in derben, farblosen Kryställchen aus, die den in der Literatur angegebenen Schmp. 75.5° zeigten.

Versetzt man die salzsaure, alkoholische Lösung des Anils mit Äther bis zur beginnenden Trübung, so beginnt das citronengelbe Chlorhydrat alsbald in zu Büscheln vereinigten, langgestreckten, an den Enden zugespitzten Plättchen auszukristallisieren; es schmilzt bei 187—188°, gleichgültig ob das Salz der einen oder anderen Form des Anils entstammt.

Bleibt das Salz über Nacht in der Lösung stehen, so findet man an Stelle der gelben farblose Krystalle von Anilinchlorhydrat, indem die Base der oben erwähnten Hydrolyse anheimgefallen ist. Übergießt man das Anilchlorhydrat mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man die Base gleich in krystallinem Zustand zurück, und zwar zeigt sie jetzt den niedrigen Schmp. 93°.

Gutes Krystallisationsvermögen zeigt ferner noch das Pikrat des Phenyl-naphthyl-ke-ton-anils. Eine Probe von jeder der beiden Formen des Anils wurde in wenig kaltem Benzol aufgenommen und zu diesen Lösungen überschüssige Pikrinsäure, ebenfalls in Benzol-lösung, gegeben. Nachdem die Krystallisation durch Reiben angeregt war, erhielten wir in beiden Fällen ein schön kanariengelbes Salz in kleinen, zu Büscheln vereinigten, spießigen Kryställchen. Beide Proben begannen etwas über 160° zu erweichen und schmolzen glatt bei 165°, sind also zweifellos identisch.

0.1631 g Sbst.: 15.9 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{23}H_{17}N$, $C_6H_5(NO_2)_2.OH$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.87.

Hrn. cand. chem. Fr. Arndt, der auch die Weiterführung der Untersuchung unternommen hat, danken wir für seine Mitwirkung bestens.