

3. γ -Oxy-naphthochinaldin. 143 Tle. α -Naphthylamin werden geschmolzen und in 116 Tle. Acetessigester eingetragen, wobei das Naphthylamin sofort in Lösung geht. Die Abscheidung des Wassers beginnt nach kurzer Zeit und ist unter Festwerden der ganzen Masse nach ca. 24 Stdn. beendet. Nach Abscheiden des Wassers wird der gebildete α -Naphthylamino-crotonsäure-ester in ungefähr die 10-fache Menge Paraffinöl, das vorher auf 250–290° erhitzt wurde, eingetragen und die Temperatur unter beständigem Umrühren 20–30 Min. auf 240–250° gehalten. Das gebildete γ -Oxy-naphthochinaldin scheidet sich sofort krystallinisch ab und kann nach dem Erkalten durch Abnutschen oder Zentrifugieren vom Paraffinöl getrennt werden. Ausbeute über 90% d. Th.

Dieses Beispiel unterscheidet sich insofern von den beiden anderen, als hier eine größere Menge Paraffinöl notwendig ist. Das entstehende Oxy-naphthochinaldin hat einen Schmp. von über 300°, schmilzt deshalb nicht bei der Reaktion, sondern scheidet sich sofort krystallin ab und verdickt dadurch die Masse so, daß die Reaktion verlangsamt wird. Man kann sich in solchen Fällen so helfen, daß man die Reaktion unterbricht, das gebildete Chinaldin entfernt und die Mutterlauge nochmals bis zur völligen Beendigung der Reaktion auf die erforderliche Temperatur bringt.

144. Leonhard Limpach: Über die Bildung von Acetessigsäure-aryliden aus Acetessigester und primären aromatischen Aminen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Februar 1931.)

Wenn man molekulare Mengen Acetessigester und primäres aromatisches Amin bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken läßt, dann bilden sich unter Austritt von Wasser die entsprechenden Arylamino-crotonsäure-ester¹⁾. Erhitzt man dagegen die Komponenten auf Temperaturen von 140–160°, dann nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, der zuerst von Knorr²⁾ erkannt worden ist, indem unter Austritt von Alkohol die Acetessigsäure-arylide entstehen. Da diesen Aryliden, die durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Wasser-Abspaltung leicht in α -Oxy-lepidin-Derivate überzuführen sind, eine gewisse Bedeutung zukommt, habe ich Versuche angestellt, die Ausbeute bei der Arylid-Bildung zu erhöhen. Durch Erhitzen molekularer Mengen Acetessigester und prim. aromatischer Basen erhält man die Arylide nämlich nur in schlechter Ausbeute, die nach Versuchen von Pfeiffer³⁾ im günstigsten Fall (bei Anilin) nicht mehr als 50% d. Th. beträgt. Nach einer Notiz von Pfeiffer⁴⁾ soll man das Acetessigsäure-anilid in einer Ausbeute von 74–77% erhalten, wenn man mit einem sehr großen Überschuß von Anilin arbeitet, doch treten nach meinen Versuchen auch dabei nicht unerhebliche Mengen von Diphenylharnstoff und Harz auf, die die Aufarbeitung erschweren.

Nach meinen — vor einigen Jahren — ausgeführten Versuchen erhält man die Arylide in sehr guter Ausbeute nur dann, wenn man einen Überschuß von Acetessigester anwendet (etwa 4 Mol. auf 1 Mol. Base), und dabei

¹⁾ s. a. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 111, 240 [1925].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 114, 56 [1926].

³⁾ B. 17, 54 [1884].

in der Weise verfährt, daß man das Amin in den auf ca. 160° erhitzten Acetessigester einträgt und das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit bei dieser Temperatur erhält⁵⁾. Beim Erkalten scheidet sich bereits der größte Teil des gebildeten Arylids in sehr reiner Form krystallinisch ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Einengen im Vakuum einen weiteren Anteil, der die Gesamtausbeute auf über 90% d. Th. bringt. Bei dieser Arbeitsweise verläuft die Reaktion stets glatt und ohne Bildung harziger Nebenprodukte. Ich habe nach diesem Verfahren Anilin, *p*-Tolnidin, *p*-Xylidin, *o*- und *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin und *m*-Amino-*p*-kresol-methyläther mit Acetessigester kondensiert und in allen Fällen mehr als 90% der theoretisch möglichen Menge an Arylid erhalten.

145. Heinz-Werner Schwechten: Über die angeblichen *meri*-chinoiden Verbindungen aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin und Triarylcarbonium-salzen. (Bemerkung zu der Arbeit von I. Lifschitz: „Über die Konstitution farbloser und farbiger Tritan-Derivate“¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 21. Februar 1931.)

In der angeführten Arbeit wird von Lifschitz mitgeteilt, daß eine Chloroform-Lösung von *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin durch Chinone + verd. wäßrige Salzsäure bzw. durch „chinoide“ Salze intensiv blaugrün bis smaragdgrün gefärbt wird; das Diphenyl-*p*-phenylendiamin wird von ihm daraufhin „geradezu als Reagens auf chinoide Struktur, insbesondere von Salzen“ empfohlen²⁾. Lifschitz führt diese Farbreaktion darauf zurück, daß die jeweiligen chinoiden Verbindungen (evtl. unter Beteiligung von Säure) sich an das Diphenyl-*p*-phenylendiamin unter Bildung von *meri*-chinoiden³⁾ Salzen addieren. In Wirklichkeit ist diese Reaktion jedoch, wie ich gefunden habe, kein Additionsvorgang, sondern ein Oxydationsvorgang, d. h. diese Reaktion geben alle genügend starken Oxydationsmittel, darunter z. B. Dibenzoylsuperoxyd, dagegen bei weitem nicht alle Chinone; denn schon z. B. 2.5-Dimethoxy- und -Diäthoxy-chinon, β - und α -Naphthochinon zeigen die Reaktion infolge ihres zu niedrigen Oxydationspotentials nicht mehr.

Der Träger der bei dieser Reaktion auftretenden Farbe ist jedesmal das aus dem Amin durch Oxydation in Gegenwart von Säure entstehende

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Anmld. 66 077, IV. 12. o. 2; eingereicht am 14. Juli 1926.

¹⁾ B. 64, 161 [1931].

²⁾ l. c., S. 176ff.

³⁾ Im folgenden sollen derartige Additions-Verbindungen zum Unterschiede von den eigentlichen *meri*-chinoiden Salzen, die, wenn man sie dimolekular formuliert, immer das dem Diamin entsprechende Diimoniumsalz als chinoide Komponente enthalten, als gemischte *meri*-chinoide Verbindungen bezeichnet werden. Man ist allerdings heute wohl allgemein dazu übergegangen, die *meri*-chinoiden Salze nach dem Vorgange von E. Weitz (E. Weitz u. Mitarbeiter, B. 57, 153 [1924], 59, 432 [1922], H. W. Schwechten, Dissertat., Halle 1928; s. a. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., 1927, S. 298) monomolekular zu formulieren.