

# Über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzil

von

**Franz Xaver Bandrowski.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

In einer im Jahre 1885 veröffentlichten Arbeit<sup>1</sup> hatte Karl Voigt die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Benzoïn untersucht, wobei sich herausgestellt hatte, dass letzteres nach Art der Ketone den in der Carbonylgruppe enthaltenen Sauerstoff leicht gegen Aminreste = NR wo R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> . . . . . austauscht. Bei dieser Gelegenheit wollte er sich überzeugen, ob auch das Benzil bei der Einwirkung dieser Basen ein ähnliches Verhalten zeigen werde.

Aus dem durchgeführten Studium der Einwirkung von Anilin auf Benzil ergab sich, dass selbes wirklich eine dem Benzoïn analoge Verbindung bildet, dass aber die zweite Carbonylgruppe des Benzils vollkommen indifferent auf die Einwirkung des Anilins sei.

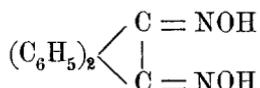
Wenn man aber die Constitution des Benzils, welche durch die Arbeiten von Radziszewski<sup>2</sup> und Goldschmidt<sup>3</sup> genügend bewiesen worden ist, in Betracht zieht, so sollte man erwarten, dass die beiden Carbonylgruppen, welche doch eine symmetrische

<sup>1</sup> K. Voigt: „Über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoïn“. Journal f. prakt. Chemie 1885, Bd. 24, I. H.

<sup>2</sup> Br. Radziszewski: „Über die chemische Natur des Desoxybenzoïns und verwandter Körper“. Ber. 83, S. 489.

<sup>3</sup> Heinrich Goldschmidt und V. Meyer: „Über das Benzil“. Ber. 83, 3., S. 1616.

Lage im Benzilmoleküle einnehmen, und keineswegs einen Unterschied in Hinsicht ihres Ketoncharakters zeigen, mit gleicher Fähigkeit ihre beiden Sauerstoffatome auf Aminreste austauschen werden, zumal da eine Einwirkung in diesem Sinne schon bekannt ist.<sup>1</sup> Es ist nämlich V. Meyer und Goldschmidt gelungen, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil eine Verbindung zu erhalten, welcher folgende Strukturformel zukommt:



Es war also von Interesse die Einwirkung von Anilin und anderen aromatischen Aminen auf Benzil einem näheren Studium zu unterwerfen, was ich auf Anregen von Prof. Radziszewski unternommen habe.

Bevor ich zu den Resultaten meiner Arbeit schreite, will ich vor allem die Methode der Einwirkung kürzlich besprechen.

Ich habe mich überzeugt, dass die Condensation der Amine mit Benzil schon in einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, und zwar zwischen 100—150° C. zu Stande kommt. Ich habe das Benzil mit der entsprechenden Menge Anilin und anderer Basen in einem offenen Glaskolben auf dem Sandbade auf etwa 150° C. eine Stunde lang erhitzt, wobei Wasser schon bei 70° bis 80° C. sich auszuschcheiden begann.

Die Ausbeute an dem Condensationsproducte war verschieden und schwankte bei verschiedenen Aminen zwischen 50% bis 90% theoretisch berechneter Menge.

Hier bemerke ich, dass Anilin und Ortotoluidin nur monosubstituirte Verbindungen eingehen (zu demselben Ergebnisse gelangte auch Voigt bei der Einwirkung von Anilin auf Benzil); dagegen gaben Para-toluidin und  $\alpha$ -Naphtylamin neben den monosubstituirten auch zweimal substituirte Verbindungen.

---

<sup>1</sup> Heinrich Goldschmidt und V. Meyer: „Über das Benzil“. Ber. 83, 3., S. 1616.

### 1. Einwirkung von Anilin auf Benzil.

1 Mol. Benzil und 2 Mol. Anilin wurden auf obige Weise bis  $130^{\circ}$  C. erwärmt, wobei die anfangs gelbe Flüssigkeit allmählig rubinroth wurde. Nach beendigter Reaction wurde in das Glaskölbchen ein wenig kalten Alkohols eingegossen, tüchtig geschüttelt und der ganze Inhalt auf ein flaches Gefäß ausgeleert. Schon nach einigen Minuten konnte man die Bildung gelber Krystalle wahrnehmen und bald übergang die ganze Masse plötzlich in einen Krystallbrei.

Die von der Mutterlauge befreiten gelben Krystalle besaßen schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  C., waren also identisch mit dem von Voigt erhaltenen Anilbenzil.

Dies bestätigte auch die Krystallform, denn aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen gelben 1—2 cm langen Prismen. Aus Äther erhielt ich bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels sehr schöne  $\frac{1}{2}$  cm lange, dicke Säulen. Unter dem Mikroskope näher betrachtet ergaben sich die Krystalle als dem tryklinen Systeme angehörend; es wurde nämlich das trikline Prisma beobachtet, die Endflächen und die Pyramidenflächen. Die Ausbeute an Anilbenzil betrug aus der ersten Krystallmasse 59% der theoretischen Menge.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach einigen Tagen noch Krystalle von Anilbenzil und dann ein anderer Körper von einem niedrigeren Schmelzpunkte. Es ist mir nicht gelungen, durch fractionirte Krystallisation einen einheitlichen Körper daraus zu erhalten; wahrscheinlich war das aber ein Gemisch von Benzil, Anilbenzil und einem Körper von einem höheren Schmelzpunkte, worauf der immer höhere Schmelzpunkt der Einzelfractionen zu weisen schien.

Um das zweimal durch Anilinreste substituirt Benzil zu erhalten, wurden verschiedene Proben angestellt, die jedoch zu keinem positiven Resultate brachten. Aus diesen Proben ist es nur einzusehen, dass das Anilin schon keine Einwirkung auf reines Anilbenzil ausübt.

### Reactionen des Anilbenzils.

Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das Benzil nicht ein, concentrirte Säure zerlegt dasselbe in Anilin und Benzil, wobei die Flüssigkeit dunkel gefärbt wird.

Kalte und verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Anilbenzil gar nicht ein.

Mit derselben bis zur Siedehitze erwärmt, wird es zerlegt, wobei das Benzil sich in der Säure auflöst und beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisirt.

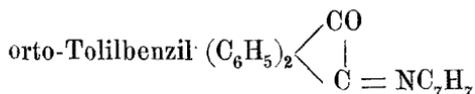
Mit kalter und concentrirter Schwefelsäure verhält sich das Anilbenzil charakteristisch. Es wird anfangs blutroth gefärbt und geht allmählig in Lösung über. Die rothe Lösung wird bald braunroth, schmutziggrün und endlich dunkelgrün. Nach Hinzufügung von kaltem Wasser fällt ein schmutziggrüner Niederschlag.

Beim Erwärmen bis 150° C. geht diese Reaction viel schneller von statten.

Eine Lösung von Eisenchlorid wird durch Anilbenzil in der Wärme entfärbt und gleichzeitig fällt ein rothbrauner Niederschlag.

Mit alkoholischem Kali erhitzt, wird das Anilbenzil dunkelviolett gefärbt; diese Färbung tritt jedoch nicht so schnell wie bei Benzil ein. Aus diesen Reactionen ist ersichtlich, dass das Anilbenzil ein durch Säuren und Basen leicht zersetzbarer Körper ist.

### 2. Einwirkung von orto-Toluidin auf Benzil.



Gleiche Mengen von orto-Toluidin und Benzil wurden bis 160° C. erhitzt. Die anfangs rothe Flüssigkeit übergang zu Ende in eine braunrothe. Das rohe Product wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper ist schwer in Alkohol, leicht in Äther und Benzol löslich und krystallisirt aus dem ersteren in grossen gelben Tafeln von 104° Schmelzpunkt.

0·3377 *g* Substanz schieden in 21·7° C. und unter dem Drucke  
738 *mm* 18 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff = 0·019841 *g* aus.

0·2850 *g* Substanz schieden in 21·2° C. und unter dem Drucke  
733 *mm* 14·5 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff = 0·015910 *g* aus.

0·5742 *g* Substanz schieden in 20·5° C. und unter dem Drucke  
726 *mm* 21·7 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff = 0·024109 *g* aus.

0·2209 *g* Substanz schieden in 18·5° C. und unter dem Drucke  
725 *mm* 10·5 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff = 0·011021 *g* aus.

Die obigen Zahlen führen zu Folgendem:

Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO
5·58, 5·52, 4·19, 4·98 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Stickstoff	4·68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Stickstoff

Obige Zahlen zeigen, dass der gebildete Körper Monoortotolilbenzil ist.

Aus den Mutterlaugen schieden sich Krystalle von unzeitigem Schmelzpunkte. Durch erneutes Erwärmen derselben mit ortotoluidin und mehrmaliges Umkrystallisiren wurden Krystalle vom Schmelzpunkte 85—100° C. erhalten.

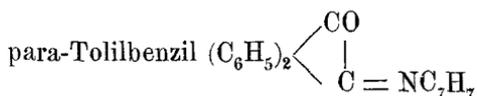
Aus diesem Gemische wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 116° bis 117° C. erhalten.

0·1495 *g* dieser Substanz schieden in 21·1° C. und unter dem Drucke von 731 *mm* 7·6 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff = 0·0083211 *g* aus.

Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO
5·56 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N	4·68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N

Dieser Körper ist also nur isomer mit dem ortotolilbenzil, und identisch mit dem weiter unten beschriebenen Monoparatoilbenzil, was auch durch den Schmelzpunkt und Krystallform bestätigt wurde. Das Vorfinden von paratolilbenzil in den Producten der Einwirkung von ortotoluidin auf Benzil beweist, dass das von mir gebrauchte ortotoluidin ein wenig paratoluidin enthielt.

## 3. Einwirkung von para-Toluidin auf Benzil.



Entsprechende Mengen von Benzil und para-Toluidin (1 Mol. : 2 Mol.) wurden bis 130° C. durch eine Stunde erhitzt. Das rohe Product schied bei Umkrystallisierung schöne 1 cm lange, gelbe Säulen, die bei 116—117° schmolzen. Zur Analyse wurden mehrmals umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Krystalle verwendet.

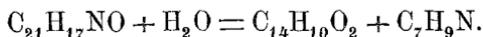
0·3535 g Substanz lieferten in 21·5° C. und bei 737 mm Druck 16·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff = 0·01785 g.

Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO
5·05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N	4·68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N

Der analysirte Körper ist daher Mono-paratolilbenzil.

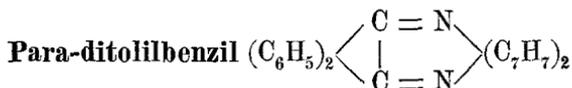
**Reactionen des Paratolilbenzils.**

Verdünnte oder concentrirte Salpetersäure wirken auf diesen Körper in der Kälte gar nicht ein. Dagegen wird er von concentrirter und siedender Säure glatt in Benzil und para-Toluidin nach der Gleichung gespalten:



Kalte und verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf denselben. Mit kalter concentrirter Säure begossen, löst sich das Paratolilbenzil in der letzteren auf und liefert eine smaragdgrüne Lösung.

Nach 12 Stunden übergeht die grüne Farbe in eine dunkelblaue und nach Hinzufügung von kaltem Wasser fällt ein sehr schöner dunkelblauer Niederschlag, welcher in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.



Aus den Mutterlaugen des obigen Körpers schied sich in kleiner Menge ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, vom Schmelzpunkte  $161^\circ \text{C}$ .

Dieser Körper ist leichter löslich in Alkohol als das Monoparatolilbenzil und krystallisirt aus demselben in triklinen Tafeln ähnlich dem Anilbenzil.

0·1556 g Substanz lieferten in  $24^\circ \text{C}$ . und unter dem Drucke von 740 mm  $10\cdot5 \text{ cm}^3$  Stickstoff = 0·114730 g.

0·2539 g Substanz lieferten in  $21\cdot5^\circ \text{C}$ . und unter dem Drucke von 732 mm  $18 \text{ cm}^3$  Stickstoff = 0·019695 g.

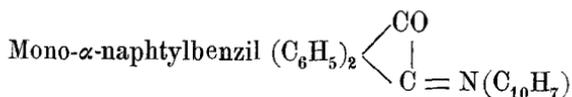
Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$
7·37% und 7·75% N	7·21% N

Der analysirte Körper ist daher Para-ditolybenzil.

#### 4. Einwirkung von $\alpha$ -Naphthylamin auf Benzil.

1 Mol. Benzil wurde mit 2 Mol.  $\alpha$ -Naphthylamins bis  $160^\circ$  durch etwa 4 Stunden erhitzt. Die Lösung, welche anfangs roth war, wurde zu Ende schwarz, was der leichten Oxydirung des  $\alpha$ -Naphthylamins an der Luft bei solcher Temperatur zugeschrieben werden muss. Der mit kaltem Alkohol versetzte Inhalt des Kolbens schied auch binnen 24 Stunden keine Krystalle aus. Erst nach Hinzufügung von Äther verwandelte sich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei von brauner Farbe. Mittelst siedenden Alkohols wurde der braune Körper in einen löslichen und unlöslichen Theil getrennt.

##### $\alpha$ ) Der lösliche Theil.



Die Lösung schied nach einiger Zeit kurze und dicke, stark lichtbrechende Krystalle, die jedoch durch die anhaftende Mutter-

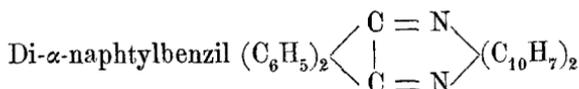
laue schmutzigbraun gefärbt waren. Die Krystalle wurden in Alkohol neuerlich gelöst und mit Knochenkohle entfärbt; auf diese Weise erhielt ich prachtvolle, goldgelbe glänzende Nadeln von 138—139° Schmelzpunkt.

Dieselben erschienen als schwer in Ligroin und Alkohol, leichter in Äther und sehr leicht in kaltem Benzol löslich. Aus Äther wurden sehr schöne, dicke und grosse Rhomben erhalten.

0·4802 g Substanz lieferten in 20·5° C. und unter dem Drucke 728 mm 19·5 cm<sup>3</sup> Stickstoff = 0·021326 g.

Gefunden	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> NO
4·43% N	4·18% N

### b) Der unlösliche Theil.



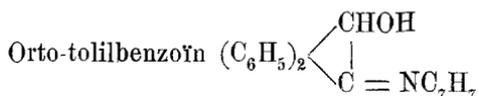
Der auf dem Filter gebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in einem Gemische von Benzol und Benzin (von 60—90° Siedepunkt) gelöst; aus dieser Lösung schossen bald sehr schöne Nadeln von dunkelgelber Farbe an. Sie sind weder in kaltem noch in heissem Alkohol löslich, schwer in Äther und Ligroin und sehr leicht in Benzol. Der Schmelzpunkt wurde bei 218—219° C. gefunden.

0·2262 g Substanz schieden in 22·9° C. und unter dem Drucke 728 mm 13·5 cm<sup>3</sup> Stickstoff = 0·014585 g aus.

Gefunden	Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>
6·44% N	6·09% N

Der analysirte Körper ist also Di- $\alpha$ -naphthylbenzil.

## 5. Einwirkung von orto-Toluidin auf Benzoin.



Ortotoluidin und Benzoin lassen sich sehr leicht zu einem Condensationsproducte verbinden und ich lasse die Darstellung derselben nur deswegen folgen, weil Voigt in seiner Abhandlung bemerkt, dass es ihm aus diesen Körpern ein Condensationsproduct darzustellen, nicht gelungen ist.

Gleiche Mengen von orto-Toluidin und Benzoin wurden bis 150° C. etwa dreiviertel Stunden erhitzt. Das Wasser begann sich bei 80° abzuschneiden. Dabei ist bemerkenswerth das allmähliche Hellerwerden der Reactionsflüssigkeit, welche zu Ende der Reaction blassgelb wurde. Das Einwirkungsproduct wurde nach dem Erkalten mit ein wenig kaltem Alkohol geschüttelt und auf einen Glasteller ausgeleert, welcher in kurzer Zeit sich mit sehr schönen kanariengelben Krystallen füllte. Dieser Körper ist schwer in Alkohol, leicht in Äther löslich, und krystallisirt aus dem ersteren in sehr feinen, dünnen, seidenartigen Nadeln von heller Citronenfarbe.

Die Krystalle schmolzen bei 141° C.

0·2794 g Substanz schieden in 21·8° C. und unter dem Drucke von 724 mm 13·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff = 0·014260 g aus.

Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO
4·96% N	4·65% N

Der analysirte Körper ist also orto-Tolilbenzoïn.

Aus Obigem folgt:

1. Die primären aromatischen Amine wirken schon in verhältnissmässig niedriger Temperatur auf Benzil ein; dabei entstehen zweierlei Condensationsproducte: ein- und zweimal mittelst Gruppe R — N < substituirte Benzile. Obwohl das Dinilbenzil und Orto-di-tolilbenzil in obigen Bedingungen wie auch

durch Voigt nicht erhalten werden konnten, so habe ich schon oben bewiesen, dass para-Toluidin und  $\alpha$ -Naphtylamin solche zweimal substituirte Benzile geben.

2. Diese Condensationsproducte scheinen Körper von indifferenten Natur zu sein, indem sie mit verdünnten Säuren keine Salze bilden und von den concentrirten in Amin und Benzil zersetzt werden.

---

Schliesslich erlaube ich mir an dieser Stelle Seiner Hochwohlgeboren dem Herrn Professor Dr. Bronislaus Radziszewski für seinen mir im Laufe dieser Arbeit gütigst ertheilten Rath meinen innigsten Dank auszudrücken.

---