

Das schön krystallisirte Amid schmolz bei 155° und die freie Säure constant bei 149—150°. Die Identität derselben mit Dichlorbenzoësäure unterliegt daher keinem Zweifel.

In einem Punkte weichen nur meine Beobachtungen von denen von Claus und Pfeifer ab. Letztere fanden den Schmelzpunkt bei 156°, während der höchste von mir beobachtete Schmelzpunkt 150° war. Wahrscheinlich beruht die Differenz in der Verschiedenheit der Thermometer. Doch muss ich bemerken, dass nach dem Verfahren von Claus und Pfeifer die β -Säure nur nach sehr umständlichen Trennungen rein erhalten wird. Die Gewinnung derselben aus o-Chlorbenzoësäure ist viel glatter.

Bis jetzt ist durch Chloriren der Benzoësäure nur die (gewöhnliche) Metachlorbenzoësäure erhalten worden, und demnach wäre die β -Dichlorbenzoësäure eine Metaorthochlorbenzoësäure. Aber es kann auch die Bildung von o-Chlorbenzoësäure, beim Chloriren der Benzoësäure, übersehen worden sein, und dann ist die Constitution der β -Säure noch zu erforschen. Bei der ansehnlichen Menge von β -Dichlorbenzoësäure, die man aus Benzoësäure erhält, dürfte aber doch die erstere Auffassung am wahrscheinlichsten sein.

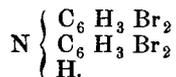
St. Petersburg, Juni 1875.

277. R. Gnehm: Ueber Derivate des Diphenylamins.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Brom und Diphenylamin.

Hofmann¹⁾ erhielt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom einen gelblichen Niederschlag, der sich in heissem Alkohol ziemlich leicht löst und daraus in schönen Nadeln krystallisirt. Er giebt ihm die Formel:



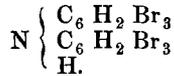
Tetrabromdiphenylamin.

Durch Wiederholung des genannten Versuchs wurde ein Körper erhalten, welcher die von Hofmann aufgestellte Formel besitzt.

Das Tetrabromdiphenylamin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Nadeln oder Prismen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, selbst in heissem Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol. Schmilzt bei 182°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, pag. 160.

Hexabromdiphenylamin



Bei einem Versuche Diphenylamin in Eisessig gelöst mit Brom zu behandeln, wurde neben dem bereits beschriebenen Tetrabromdiphenylamin in grösserer Menge ein Körper erhalten, der einen höhern Schmelzpunkt besitzt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde er gereinigt.

Schmilzt bei 218° ; ist in Wasser unlöslich, beinah unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol, aus welchem Lösungsmittel er leicht in farblosen Prismen krystallisirt zu erhalten ist.

Brom und Methyldiphenylamin.

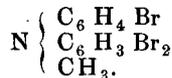
Trägt man in eine Eisessiglösung von Methyldiphenylamin Brom ein, so erwärmt sich das Gemisch von selbst ziemlich bedeutend, es entweicht Bromwasserstoff und nachdem man eine gewisse Quantität Brom eingetragen hat, erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und von der Mutterlauge durch Pressen befreit.

Wird die Krystallmasse mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, so erhält man 3 Produkte, die sehr leicht durch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse zu trennen sind.

Ein Theil löst sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht; ein zweiter Theil braucht bedeutend mehr Alkohol zur Lösung und der dritte Theil ist selbst in ziemlich viel Alkohol nur wenig löslich.

Durch diese Behandlung sind drei verschiedene Verbindungen zu erhalten.

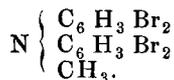
Tribrommethyldiphenylamin



Diese Verbindung ist im ersten alkoholischen Auszug enthalten und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen Nadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie rein erhalten.

Schmilzt bei 98° , ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Tetrabrommethyldiphenylamin



Die nach einmaligem Behandeln mit Alkohol zurückbleibende Masse wird wiederholt mit mehr Alkohol ausgekocht. Aus den alko-

hölischen Auszügen krystallisiren beim Erkalten farblose Nadeln oder Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser Benzol rein erhalten werden.

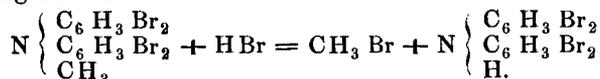
Diese Verbindung schmilzt bei 129°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

Nachdem obige beiden Verbindungen der Reactionsmasse mit Alkohol entzogen worden sind, bleibt noch ein Rückstand, der sich in heissem Benzol ziemlich leicht löst und beim Erkalten der Lösung in durchsichtigen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol wird er rein erhalten. Schmilzt bei 182°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Es ist dieser Körper, wie übrigens auch die Analyse, sowie Verhalten gegen Acetylchlorid und Natriumamalgam (s. unten) erwies, mit dem beschriebenen Tetrabromdiphenylamin identisch.

Das Tetrabrommethyldiphenylamin wird somit im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



Die Reaction, welche durch diese Gleichung ausgesprochen wird, war allerdings nicht zu realisiren. Weder Bromwasserstoff, noch Chlorwasserstoff wirken im angedeuteten Sinne, wenigstens unter den bei meinen Versuchen gewählten Bedingungen. Es ist jedoch damit nicht ausgeschlossen, dass Bromwasserstoff unter denjenigen Umständen, welche bei der Reaction von Brom auf Methyldiphenylamin geboten werden, doch der Gleichung entsprechend reagirt.

Auf andere Weise ist die Ueberführung der Methyldiphenylaminbromüre in Diphenylaminbromüre leicht auszuführen.

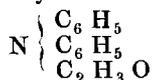
Löst man dieselben nämlich in Eisessig und erwärmt unter Zugabe von Brom am Rückflusskühler, so geht die Eiuwirkung vor sich.

Je nach den Verhältnissen, unter denen man arbeitet, kann Tribrommethyldiphenylamin oder Tetrabrommethyldiphenylamin in Tetrabromdiphenylamin, als auch in Hexabromdiphenylamin übergeführt werden.

Um die Elimination der Methylgruppe zu beweisen, wurden einige Versuche vorgenommen, welche diese Reaction unzweifelhaft feststellen.

Verhalten der Bromverbindungen gegen Acetylchlorid.

Merz und Weith haben durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphenylamin Acetyldiphenylamin:



dargestellt. Aus Methyl-diphenylamin ist eine analoge Verbindung bis jetzt nicht erhalten worden. Wie auch die Versuche variiert wurden, nie konnte eine wesentliche Veränderung des Methyl-diphenylamins constatirt werden.

Wie Diphenylamin und Methyl-diphenylamin sich verschieden gegen Chloracetyl verhalten, so ist auch anzunehmen, dass die entsprechenden Bromverbindungen ein abweichendes Resultat ergeben würden.

Sind die beiden Verbindungen (vom Schmelzpunkt 182° , die eine durch Bromiren des Diphenylamins, die andere aus Methyl-diphenylamin entstanden) verschieden, so werden sie sich auch verschieden gegen Acetylchlorid verhalten, d. h. die vom Methyl-diphenylamin derivirende Verbindung wird kein Acetylderivat liefern, wenn sie die CH_3 -Gruppe noch enthält.

Die beiden Körper wurden mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt: aus beiden bildete sich das bei 157° bis 158° schmelzende Acetyltetrabromdiphenylamin. Also enthält diese fragliche Verbindung die CH_3 -Gruppe nicht mehr.

Die Methyl-diphenylaminbromüre wurden ebenfalls mit Chloracetyl behandelt und hier war eine Acetylverbindung wirklich nicht herzustellen.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Bromverbindungen.

Zunächst wurde das Verhalten von Methyl-diphenylamin gegen nasgirenden Wasserstoff geprüft.

Eine alkoholische Lösung von Methyl-diphenylamin wurde mit Natriumamalgam am Rückflusskühler erwärmt. Trotz fortgesetzter Einwirkung war eine Veränderung des Methyl-diphenylamins nicht zu constatiren.

Nach diesem Versuche wurden die verschiedenen Bromverbindungen einer analogen Operation unterworfen. Es wurde die jeweils zu prüfende Bromverbindung mit Alkohol und Natriumamalgam versetzt und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt. Gewöhnlich zeigte sich bald (nach 1—2 Stunden), dass eine Reaction eingetreten, indem in der Flüssigkeit Brom nachzuweisen war. Um ein möglichst vollständiges Entbromen auszuführen, wurde die Einwirkung 6—8 Stunden (je nach der angewandten Menge der Verbindung noch etwas länger) fortgesetzt, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, das Abgeschiedene in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung zur Verdunstung sich selbst überlassen. Dabei ergaben sich folgende Resultate.

Tribrommethyl-diphenylamin vom Schmelzpunkt 98° hinterliess eine ölige Flüssigkeit, welche nicht krystallisirte und welche mit Salpetersäure die rothviolette Farbenreaction zeigte, wie sie vom Methyl-diphenylamin beschrieben ist.

Das bei 129° schmelzende Tetrabrommethyldiphenylamin lieferte in ähnlicher Weise Methyldiphenylamin.

Tetrabromdiphenylamin (182° f.) aus Methyldiphenylamin dargestellt, gab nach dem Verdunsten des Alkohols eine krystallisirte Masse, welche durch Sublimation gereinigt wurde und deren Schmelzpunkt nahe bei 54° lag. Die Krystalle zeigten mit Salzsäure und Salpetersäure versetzt die prachtvoll blaue Färbung, welche für das Diphenylamin charakteristisch ist.

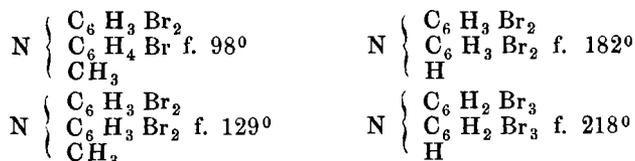
Das aus Diphenylamin erhaltene Tetrabromdiphenylamin (f. 182°) gab ganz dieselben Resultate, wie sie der vorigen Verbindung zukommen.

Hexabromdiphenylamin (f. 218°) lieferte Diphenylamin.

Auf diese Versuche hin, welche constatiren, dass die Entbromung durch nascirenden Wasserstoff vollständig gelingt, darf mit Bestimmtheit geschlossen werden: überall wo Diphenylamin regenerirt wurde liegen Diphenylamin-derivate vor, wo aber Methyldiphenylamin entstanden ist, haben wir es mit Methyldiphenylamin-derivaten zu thun.

Sehen wir somit von allen früheren Belegen ab, so können wir auf diese letzten Versuche hin mit aller Bestimmtheit die Zusammensetzung der beschriebenen Bromverbindungen festsetzen.

Wir haben 2 Methyldiphenylamin-derivate und 2 Diphenylamin-derivate:



Ob die Vertheilung der Bromatome im Molekül bei obiger Darlegung die richtige ist, muss einstweilen dahin gestellt bleiben, Beweise dafür können kaum geliefert werden; immerhin erscheint aber eine symmetrische Gruppierung die wahrscheinlichste.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Bromsubstitutionsprodukte.

Tribrommethyldiphenylamin wurde mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt; nachdem die äusserst lebhafteste Reaction vorüber war, wurde die entstandene harzige Masse, auf welche gewöhnliche Salpetersäure nicht mehr reagirt, mit rauchender Säure behandelt. Aus der Salpetersäure schiessen Krystalle an, welche verschiedenes Aussehen besitzen und wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Verbindungen darstellen.

In der That lässt sich der Krystallmasse mit Alkohol ein Körper entziehen, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols in gelben,

krümeligen Massen zurückbleibt. Es konnte dieser Körper, welcher nur in geringerer Menge (vielleicht als intermediäres Produkt) entstanden war, nicht rein erhalten werden und wurde derselbe aus diesem Grund auch nicht näher untersucht.

Die nach dem Waschen mit Alkohol bleibende Masse löst sich in heissem Eisessig und krystallisirt beim Erkalten in prachtvoll gelben, perlmutterglänzenden Blättchen, aus verdünnten Lösungen beim langsamen Verdunsten in schönen, rhomboedrischen Tafeln.

An der Luft färbt sich der Körper etwas schmutzig grünlich, eine Veränderung, welche jedenfalls auf Gehalt an Verunreinigungen beruht. Dass der Körper wirklich schwer rein zu erhalten ist, beweisen Schmelzpunktsbestimmungen. Aus verschiedenen Darstellungen wurden ganz gleich aussehende Krystalle erhalten, welche verschiedene Schmelzpunkte 235° , 240° , 242° zeigten. Durch Umkrystallisiren konnten die Schmelzpunkte jeweils nicht merklich geändert werden.

Er löst sich in heissem Eisessig, ist schwer löslich in Alkohol, selbst in kochendem, löst sich ebenfalls in Ammoniak und Natriumhydrat. Beim Schmelzen findet Zersetzung statt. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt er rasch. Die Analyse führte zur Formel:



Diese Verbindung ist nach dem Früheren als Diphenylaminderivat und nicht als Methyldiphenylaminverbindung anzusehen. Directe Beweise werden kaum nöthig sein, da sowohl die Einwirkung von Salpetersäure auf Methyldiphenylamin als auch die Einwirkung von Brom auf gebromtes Methyldiphenylamin — in beiden Fällen wird die Methylgruppe eliminirt — eine andere Annahme nicht wahrscheinlich machen.

In ähnlicher Weise wurden die übrigen Bromverbindungen mit Salpetersäure behandelt. Ob dabei die oben eingehender besprochene Verbindung ebenfalls entsteht, war nicht zu entscheiden. So viel jedoch ist sicher, dass verschiedene Körper gebildet werden, dass aber deren Quantität in Bezug auf die Menge des Ausgangsmaterials eine verhältnissmässig sehr geringe ist. Wahrscheinlich findet bei der energischen und fortgesetzten Einwirkung der Salpetersäure theilweise eine vollständige Verbrennung statt.

Zürich, Juli 1875, Prof. E. Kopp's Laboratorium.