

Ich behalte mir vor, auf diejenigen Produkte, die ich bei Gelegenheit dieser Untersuchungen erhalten habe und deren Studium noch unvollständig ist, zurückzukommen und zu untersuchen, wie der Methyl ester der Nitrodimethylaminobenzoesäure, den ich früher zusammen mit Delétra bereitet habe, sich bei weiterer Nitrierung verhält.

Genf, Universitätslaboratorium, 30. April 1907.

334. Irma Goldberg und Marie Nimerovsky: Über Triphenylamin und Triphenylamin-carbonsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

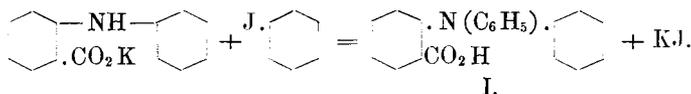
(Eingegangen am 7. Mai 1907.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat Irma Goldberg mitgeteilt, daß Anthranilsäure sich vorzüglich phenylieren läßt, wenn man sie mit Brombenzol in Gegenwart von geringen Mengen Naturkupfer erhitzt. Die Reaktion verläuft glatt und quantitativ und bietet somit eine einfache Methode zur Darstellung von Phenylanthranilsäure und deren Derivate.

Wir versuchten nun, ob es nicht möglich wäre, auf dieselbe Weise die so erhaltene Phenyl-anthranilsäure weiter zu phenylieren; aber trotz zahlreicher Versuche gelang es uns nicht, das Imidwasserstoffatom durch die Phenylgruppe zu ersetzen.

Als wir jedoch statt Brombenzol das Jodbenzol auf die Phenylanthranilsäure einwirken ließen, fanden wir, daß das Imidwasserstoffatom äußerst leicht in Reaktion tritt und die Phenylierung auch in diesem Falle sehr glatt erfolgt.

So erhält man z. B. nach zweistündigem Erhitzen von Phenylanthranilsäure, Jodbenzol und etwas Kupfer die Diphenylanthranilsäure oder Triphenylamin-*o*-carbonsäure:

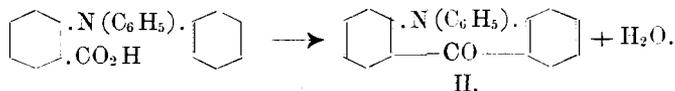


Diese Reaktion ist eine allgemeine und kann mit den verschiedensten Derivaten der beiden Komponenten — Phenylanthranilsäure und Jodbenzol — ausgeführt werden.

Die so erhaltene Triphenylamin-*o*-carbonsäure bietet insofern ein gewisses Interesse, da sie beim Behandeln mit konzentrierter

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1691 [1906].

Schwefelsäure, unter Abspaltung eines Moleküls Wasser, in *N*-Phenyl-acridon übergeht:



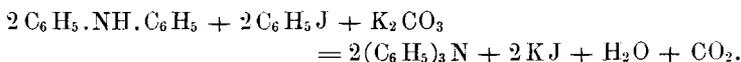
Die Triphenylamincarbonsäure verhält sich also wie die Phenyl-anthranilsäure, welche unter denselben Bedingungen das Acridon liefert¹⁾.

Erhitzt man die Triphenylamincarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so verwandelt sie sich quantitativ, unter Abspaltung von Kohlensäure, in Triphenylamin:



Wie bekannt, ist das von Merz und Weith²⁾ zuerst dargestellte Triphenylamin bisher ein ziemlich schwer zugänglicher Körper gewesen. Die genannten Forscher erhielten diese Substanz durch Erhitzen von Anilinkalium oder Diphenylaminkalium mit Brombenzol auf 300° und darauf folgende Destillation, wobei das Triphenylamin weit über 300° und nur in sehr geringen Mengen überdestillierte. Die Überführung von Triphenylamincarbonsäure in Triphenylamin verläuft dagegen äußerst glatt und gestattet somit, Triphenylamin resp. dessen Derivate in beliebigen Mengen darzustellen.

Wir haben ferner gefunden, daß man auch Diphenylamin mit Jodbenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und unter Verwendung von Kupfer als Katalysator phenylieren kann. Diese Methode liefert nicht nur bedeutend höhere Ausbeuten als diejenige von Merz und Weith, sondern verläuft bei viel niedriger Temperatur und gibt sofort ein reines Produkt:



Experimentelles³⁾.

Triphenylamin-*o*-carbonsäure (Formel I S. 2448).

15 g kristallisierte Phenylanthranilsäure (1 Mol.), 15 ccm Jodbenzol (1 Mol.), 7,5 g Kaliumcarbonat und etwas Kupfer werden in 50 ccm Nitrobenzol gelöst und am Rückflußkühler im Ölbad (200—215°) während 2—3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach und nach wird der Kolbeninhalt dunkelbraun, und man kann die Ausscheidung von Jodkalium beobachten. Nach beendeter Umsetzung wird das Reak-

¹⁾ Graebe und Lagodzinsky, diese Berichte **35**, 1733 [1902].

²⁾ Diese Berichte **6**, 1514 [1873]

³⁾ Zum Teil nach Versuchen des Hrn. R. Maag.

tionsgemisch, zur Entfernung des Nitrobenzols und des unverbrauchten Jodbenzols, mit Wasserdampf behandelt. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird nun abgekühlt, filtriert und mit Salzsäure versetzt. Die Triphenylamincarbonsäure scheidet sich in gelben Aggregaten aus. Wenn man die noch heiße Lösung mit Salzsäure versetzt, so fällt die Triphenylamincarbonsäure in graugefärbten, harzigen Klumpen aus. Die so gewonnene gelbgefärbte Säure ist schon ziemlich rein, sie schmilzt unscharf bei 185°. Um sie von der unveränderten Phenylanthranilsäure zu trennen, wird sie mit etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Die Phenylanthranilsäure löst sich sehr leicht, während die Triphenylamincarbonsäure schwer löslich in Alkohol ist. Man filtriert und wäscht mit Alkohol nach, bis er farblos abläuft. Die so erhaltene Säure ist völlig rein und schmilzt bei 208°. Ausbeute 15.8 g (78 % der Theorie). Durch Konzentration der Mutterlauge wurden noch glänzende, dunkelgefärbte Krystalle gewonnen, die sich auch als Triphenylamincarbonsäure erwiesen.

Arbeitet man mit einem Überschuß von Jodbenzol (3—4 Mol.), so erhält man eine reinere Säure, welche im rohen Zustande bei 205° schmilzt. Auch sind in diesem Falle die Ausbeuten besser und steigen bis 94 % der Theorie.

Die Triphenylamincarbonsäure bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, schwefelgelbe, federförmige Krystalle, welche bei 208° (korr.) schmelzen. Sie löst sich leicht in der Siedehitze in Eisessig und in Toluol. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit blauer Farbe; durch Zufügen eines Tropfens Salpetersäure wird tiefgrüne Färbung hervorgerufen. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung schlägt die Farbe von blau in gelb um, und auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure entsteht eine blutrote Färbung.

0.1376 g Sbst.: 0.3961 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 5.4 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₉H₁₅O₂N. Ber. C 78.89, H 5.19, N 4.84.

Gef. » 78.51, » 5.26, » 4.83.

N-Phenyl-acridon (Formel II, S. 2449).

15.8 g Triphenylamincarbonsäure werden in 79 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und während $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Triphenylamincarbonsäure löst sich in kalter Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann geht die Farbe in dunkelbraun über, und es tritt intensive grüne Fluorescenz auf. Nach beendeter Kondensation wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und unter Kühlung mit Wasser versetzt, worauf das Phenylacridon in hellgelben Flocken ausfällt. Man filtriert, wäscht mit Wasser und kocht den feuchten Rückstand mit

100 ccm Wasser auf; dann versetzt man die noch heiße Flüssigkeit mit Ammoniak, filtriert nach einiger Zeit und wäscht mit Wasser.

Beim Ansäuern der gelben, fluorescierenden, ammoniakalischen Lösung fallen nur Spuren von unveränderter Säure aus.

Das erhaltene Phenylacridon (14.7 g) wird zur Reinigung aus Toluol umkrystallisiert und daraus in schönen, großen, schwefelgelben Krystallen erhalten. Die Ausbeute an reinem Phenylacridon beträgt 12.8 g, entsprechend 86 % der Theorie. Das Rohprodukt löst sich nicht vollständig in Toluol; der unlösliche Rückstand erwies sich als Acridon und zeigte die für Acridon charakteristische Fluorescenz.

Das *N*-Phenylacridon krystallisiert aus Toluol in schönen, gelben, glänzenden Krystallen, die bei 276° (korr.) schmelzen. Es ist unlöslich in Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Amylalkohol nimmt dagegen in der Hitze größere Mengen auf; die Lösung ist goldgelb und fluoresciert nicht; ähnlich verhalten sich Benzol und Toluol. Der Körper löst sich ziemlich leicht in Eisessig; die Lösung besitzt eine intensive blaue Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenylacridon mit gelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz, die beim Zufügen von Salpetersäure verschwindet.

0.1442 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 735 mm).

C₁₉H₁₃ON. Ber. C 84.13, H 4.80, N 5.16.
Gef. » 84.26, » 5.08, » 5.19.

Triphenylamin.

2 g Triphenylamin-carbonsäure werden in einem kleinen Kölbchen während 1/2 Stunde auf etwas über 200° erhitzt. Die Masse wird bald dünnflüssig, und man bemerkt ein schwaches Schäumen, verursacht durch die entweichende Kohlensäure. Nachdem die Kohlensäureentwicklung beendet ist, gießt man das Produkt in eine kleine Schale, wo es krystallinisch erstarrt (1.7 g). Das Rohprodukt schmilzt bei 117°; nach Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 125°.

Das Triphenylamin krystallisiert aus Alkohol in schwach bräunlich gefärbten Täfelchen, die sich leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol lösen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Triphenylamin mit grüner Farbe und blauer Fluorescenz; durch Zufügen von konzentrierter Salpetersäure wird die grüne Farbe sehr verstärkt. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser fallen farblose Flocken aus.

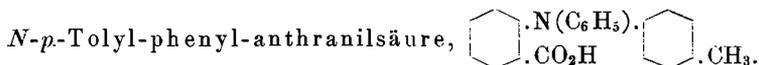
0.1333 g Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₈H₁₅N. Ber. N 5.71. Gef N 5.69.

Wie wir in der Einleitung erwähnt haben, gelangt man zu demselben Produkt, wenn man Diphenylamin mit Jodbenzol erhitzt. 5 g Diphenylamin, 6 g Jodbenzol, 2 g Kaliumcarbonat und 0.1 g Naturkupfer werden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und während 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit geht allmählich von gelb über braun in dunkelbraun über, und es scheidet sich Jodkalium aus.

Nach beendeter Reaktion wird die dunkle Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, wobei das Nitrobenzol, das überschüssige Jodbenzol und das unveränderte Diphenylamin entfernt werden. Beim Erkalten der braunen Lösung scheiden sich braune, krystallinische Täfelchen aus, die bei 122° schmelzen (3.4 g). Nach Krystallisation aus Alkohol erhält man den Körper in wohl ausgebildeten, hellbraun gefärbten, feinen Tafeln, welche bei 125° (korr.) schmelzen.

Sie besitzen dieselben Eigenschaften, wie das aus Triphenylamin-carbonsäure erhaltene Produkt. Eine Mischprobe der beiden Substanzen ergab uns genau denselben Schmelzpunkt (125° korr.).



2 g Phenylanthranilsäure, 3 g *p*-Jodtoluol, 2 g Kaliumcarbonat und eine Spur Kupfer werden in 10 ccm Amylalkohol gelöst und im Einschließrohr während 3 Stunden auf 160–170° erhitzt. Die dunkelbraune Masse wird nun mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert zum Entfernen des Amylalkohols und des überschüssigen Jodtoluols. Nach dem Erkalten wird die dunkle Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die gebildete Tolyphenylanthranilsäure scheidet sich in Form von gelbgrünlichen Körnchen ab, welche bei 165° schmelzen. Nach Umkrystallisieren aus siedendem Benzol bildet der Körper ein hellgelbes Pulver, welches bei 175° (korr.) schmilzt. Die Ausbeute betrug 2.3 g entsprechend 82 % der Theorie.

Die *p*-Tolyl-phenyl-anthranilsäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe, welche auf Zusatz von Salpetersäure in grün umschlägt. Sie löst sich leicht in der Siedehitze in Alkohol, Benzol und Eisessig.

0.2146 g Sbst.: 0.6256 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 6.6 ccm N (16.5°, 715 mm).

C₂₀H₁₇O₂N. Ber. C 79.20, H 5.61, N 4.91.

Gef. » 79.54, » 5.08, » 5.11.

Genf, Universitätslaboratorium. — Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.