

356. Irma Goldberg: Über Phenylirerung von primären aromatischen Aminen¹⁾.

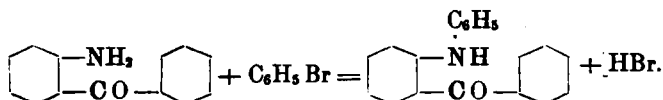
(Eingegangen am 4. November 1907.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich berichtet, mit welcher Leichtigkeit sich die *o*-Aminobenzoesäure phenylieren läßt, wenn man sie mit Brombenzol in Gegenwart von Kupfer erhitzt.

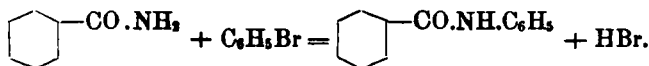
Versucht man, dieselbe Reaktion mit der *p*-Aminobenzoesäure auszuführen, so erhält man keine Spur von Kondensationsprodukt.

Andererseits, lassen sich andere, der *o*-Aminobenzoesäure analog konstituierte Amine unter denselben Bedingungen, in die entsprechenden phenylierten Derivate überführen³⁾.

So konnte ich zum Beispiel beim Erhitzen im Einschlußrohr von *o*-Aminobenzophenon mit Brombenzol und etwas Kupfer die Bildung von *o*-Anilidobenzophenon beobachten:



Ferner habe ich seinerzeit⁴⁾ berichtet, daß auch solche Verbindungen, in welchen die Aminogruppe mit der sauren Carbonylgruppe direkt verbunden ist, wie z. B. die Säureamide, mit Brombenzol in Gegenwart von Kupfer ebenfalls in Reaktion treten:



Es scheint also, daß die saure Carboxyl- resp. Carbonylgruppe in Gegenwart von Kupfer, dem Amidwasserstoffe eine gewisse Beweglich-

¹⁾ Irma Goldberg, Verfahren zur Herstellung von Diphenylamin, sowie Substitutionsprodukten desselben. D. R. P. 187870.

²⁾ Diese Berichte **39**, 1691 [1906].

³⁾ Hr. Ed. Laube hat im Ferienhefte (S. 3562) eine Arbeit über die Kondensation von Dibrombenzol mit 1-Aminoanthrachinon in Gegenwart von Kupfer veröffentlicht. Ich habe bereits im D. R. P. Nr. 173523 beschrieben, daß Dibrombenzol bei Gegenwart von Kupfer sich mit *o*-Aminobenzoesäure kondensiert. In derselben Arbeit teilt Hr. Laube mit, daß Jodanthrachinon mit Diphenylamin bei Gegenwart von Kupfer reagiert, unter Bildung von Diphenylamino-anthrachinon. Hr. Laube hat die von mir aufgefundene Reaktion zur Herstellung von Triphenylaminderivaten (diese Berichte **40**, 2448 [1907]) auf einen speziellen Fall angewandt und hat es unterlassen, mich zu zitieren, obwohl ihm meine diesbezügliche Arbeit bekannt war.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 1692 [1906].

keit verleiht, wenn die Aminogruppe in *o*-Stellung oder direkt mit der sauren Gruppe verbunden ist.

Es war nun interessant festzustellen, ob auch andere saure Gruppen auf die benachbarte Aminogruppe denselben Einfluß ausüben konnten; ich untersuchte diesbezüglich die Nitrogruppe. Erhitzt man *o*-Nitrilanilin mit Brombenzol und Kupfer, so erhält man nur Spuren von *o*-Nitrodiphenylamin; versucht man die Kondensation mit Jodbenzol auszuführen, so bildet sich ein Gemisch von Di- und Triphenylaminderivaten neben unangegriffenem *o*-Nitrilanilin.

Ich fand nun, daß, wenn man statt Kupfer kleine Mengen von Kupferjodür als Katalysator anwendet, die Reaktion im gewünschten Sinne verläuft, man erhält in diesem Falle sehr befriedigende Resultate.

In Gemeinschaft mit Frl. C. Sissoeff habe ich nun diese Reaktion weiter untersucht, und wir konnten bald feststellen, daß nicht nur *o*-Nitrilanilin, sondern auch seine beiden Isomeren, sowie im allgemeinen alle aromatischen primären Amine sich mit Brombenzol in Gegenwart von Spuren von Kupferjodür kondensieren und die entsprechenden Diphenylaminderivate liefern.

Der Katalysator kann als fertiges Kupferjodür oder als ein Gemisch von Kupfer und Jod zugegeben werden; zum Schlusse und als schon die meisten Versuche ausgeführt waren, fanden wir, daß es noch geeigneter ist, ein Gemisch von Jodkalium und Kupfer anzuwenden; in diesem Falle verlaufen die Kondensationen viel glatter, und die Ausbeuten sind entsprechend höher.

Wohl¹⁾ hat beobachtet, daß aliphatische Chloride, wie Chloracetal, mit Ammoniak leichter reagieren, wenn man Alkalijodide hinzusetzt. Auch soll *p*-Nitrochlorbenzol mit Ammoniak besser reagieren in Gegenwart von Natriumjodid; dagegen fand derselbe Autor, daß ein Gemisch von Kupfer und Alkalijodid zum *p*-Nitrochlorbenzol zugefügt, niedere Werte an Ausbeuten geben.

Im Laufe unserer Arbeit fanden wir, daß es zweckmäßig ist, in den meisten Fällen statt von den freien Aminen von ihren Acetylderivaten auszugehen. Indem wir das acetylierte Amin mit Brombenzol und Kupferjodür erhitzten, erhielten wir das betreffende Acetyldiphenylaminderivat, welches dann leicht durch Verseifung in das Diphenylaminderivat übergeführt werden konnte. Die Umwandlung von Acetanilid unter anderen (in Acetyldiphenylamin mittels Brombenzol und Kupferjodür, ist um so auffallender), als man bekanntlich das Acetanilid mit Jodmethyl nicht methylieren kann, sondern zu diesem Zweck zuerst mittels metallischem Natrium Natriumacetanilid²⁾ darstellen und dieses dann umsetzen muß.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1953 [1906].

²⁾ Diese Berichte **10**, 328 [1877].

Man kann also auf diese Weise beliebige substituierte aromatische Amine in beliebig substituierte asymmetrische Diphenylaminderivate überführen; somit ist dieses Verfahren eine bequeme und zugängliche Phenylierungsmethode von primären aromatischen Aminen.

Experimenteller Teil.

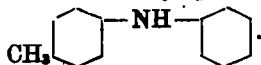
Ausgeführt von Fr. C. Sissoeff.

Diphenylamin.

10 g Acetanilid, 5 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat, 20 g Brombenzol und etwas Kupferjodür werden in Nitrobenzol gelöst und am Rückflußkühler während 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Gemisch färbt sich allmählich, und man erhält nach beendeter Umsetzung eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche zur Entfernung des Nitrobenzols und des unangegriffenen Brombenzols mit Wasserdampf behandelt wird. Als Rückstand erhält man das Acetylderivat der tertiären Base, welches sich in Form eines dicken, braunen Öls abscheidet. Es wird in Äther aufgenommen, die Lösung wird filtriert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet es gelbliche Täfelchen, welche bei 102° schmelzen, was mit den Angaben von Wallach¹⁾ übereinstimmt.

Zur Verseifung wird das Acetyl-diphenylamin in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 30 ccm reiner konzentrierter Salzsäure versetzt; das Gemisch wird nun am Rückflußkühler während 2—3 Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Abdestillieren des Alkohols der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das Diphenylamin destilliert nun langsam in Form von einem gelblichen Öl, welches schon im Rückflußkühler erstarrt. Ausbeute 7.5 g, entsprechend 60 % der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in Form von gelblichen Täfelchen, welche bei 54° schmelzen und alle Reaktionen des Diphenylamins zeigen.

4-Tolyl-anilin (Phenyl-*p*-toluidin),



18 g Acetyl-*p*-toluidin werden mit 9 g Kaliumcarbonat innig vermischt und mit 150 ccm Brombenzol angeschlämmt. Nachdem man der Flüssigkeit eine kleine Menge Kupferjodür hinzugegeben hat, wird sie während 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Brombenzols mittels Wasserdampf erhält man als

¹⁾ Ann. d. Chem. 214, 235.

Rückstand ein dickes, braunes Öl, welches aus rohem Acetyl-phenyl-*p*-toluidin besteht. Es wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es bildet feine, graue Kryställchen, welche bei 52° schmelzen und in Alkohol und Äther leicht löslich sind.

0 1630 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.32.

Bei der Verseifung mit Alkohol und Salzsäure entsteht daraus *p*-Tolylphenylamin, jedoch beträgt die Ausbeute an reiner Base schließlich nur 33%.

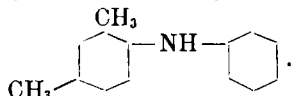
Wie aus dem nächstfolgenden Versuche (welcher mit einer homologen Base ausgeführt wurde) ersichtlich ist, erhält man viel bessere Ausbeuten, wenn man ein Gemisch von Kaliumjodid und Kupfer anwendet.

Das reine Phenyl-*p*-toluidin gibt mit Salpetersäure eine blaue Färbung und löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1855 g Sbst.: 13 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{13}H_{13}N$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.89.

2.4-Xylyl-anilin (Phenyl-*m*-xylylidin),



Die Acetylverbindung dieser Base wird durch Erhitzen von 10 g Acetyl-*m*-xylylidin mit der äquimolekularen Menge Brombenzol in Nitrobenzollösung erhalten; der Lösung fügt man noch 5 g fein pulverisiertes Kaliumcarbonat und eine geringe Menge von Kaliumjodid und Kupfer zu. Nach beendeter Reaktion wird die dunkle Flüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen und der ölige Rückstand mit Salzsäure behandelt, wobei das gebildete Acetyl-2.4-xylylanilin zu einer braunen, krystallinischen Masse erstarrt. Ausbeute 12 g (80% der Theorie). Das Rohprodukt schmilzt bei 90° und wird durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Im reinen Zustande bildet es große, farblose Krystalle, welche bei 115° schmelzen.

0.1831 g Sbst.: 0.5398 g CO_2 , 0.1185 g H_2O . — 0.1307 g Sbst.: 7.35 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{16}H_{17}ON$. Ber. C 80.33, H 7.11, N 5.85.

Gef. » 80.40, » 7.19, » 6.15.

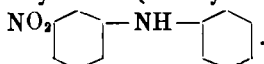
Die Verseifung des Acetylxylylanilins wird im Einschlußrohr mittels alkoholischem kaustischem Kali bewirkt. 2 g Acetylverbindung werden mit 5 g kaustischem Kali und 8—10 ccm Alkohol unter Druck während 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der

Inhalt des Rohres in Wasser gegossen, wobei das gebildete 2.4-Xylylanilin in Form von einem rötlichen Öl ausfällt, welches in einer Kältemischung zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet die Base schöne, glänzende, etwas rötlich gefärbte Krystalle, welche bei 43° schmelzen.

0.2105 g Sbst.: 0.6580 g CO₂, 0.1445 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 725 mm).

C₁₄H₁₃N. Ber. C 85.28, H 7.61, N 7.15.
Gef. » 85.20, » 7.62, » 7.08.

m-Nitro-diphenylamin (Phenyl-*m*-nitranilin),



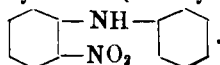
12 g *m*-Nitracetanilid, 21 g Brombenzol, 5 g Kaliumcarbonat werden in Nitrobenzol gelöst und, unter Zugabe von kleinen Mengen Jodkalium und Kupfer, während 18 Stunden erhitzt; während der 10 ersten Stunden wird die Temperatur auf 180° gehalten, dann erhöht man sie allmählich bis 210°. Nach dem Abblasen mit Wasserdampf hinterbleibt ein braunes Öl, welches beim Erkalten dickflüssig wird. Es wird nun von der wäßrigen Schicht möglichst gut dekantiert und in Alkohol aufgelöst. Nach dem Abfiltrieren der alkoholischen Lösung wird es direkt durch Hinzugabe von 20—25 ccm reiner konzentrierter Salzsäure verseift. Nach 3-stündigem Sieden wird die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wobei das *m*-Nitrodiphenylamin sich in Form eines braunen Öls abscheidet, welches alsbald krystallinisch wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 100—105°; Ausbeute 11.3 g (80 %). Es wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, wobei man die Base in Form von glänzenden, ziegelroten, bei 112° schmelzenden Kryställchen erhält.

Dieselben lösen sich leicht in Benzol, Äther und Alkohol auf. In verdünnten Mineralsäuren ist das Produkt sehr wenig löslich; in konzentrierter Schwefelsäure ist die Lösung fast farblos, färbt sich aber auf Zusatz von Salpetersäure violett.

0.1480 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 736 mm).

C₁₂H₁₀O₂N₂. Ber. N 13.05. Gef. N 13.24.

o-Nitro-diphenylamin (Phenyl-*o*-nitranilin),



3 g *o*-Nitranilin, 1 g Kaliumcarbonat, 12 ccm Brombenzol und eine Spur Kupferjodür werden über freier Flamme während 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Brom-

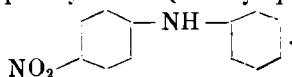
benzols mit Wasserdampf scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form eines rötlichen Öls aus. Dieses wird zur Entfernung des unangegriffenen *o*-Nitrilanilins mit Salzsäure behandelt und nach dem Erkalten durch Filtration von der sauren Lösung getrennt. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. In reinem Zustande bildet es schöne, orange gefärbte, rhombische Blättchen, deren Schmelzpunkt (75°) mit den Angaben von Schöpf¹⁾ völlig übereinstimmt.

Die Ausbeute betrug in diesem Versuche 75 % der Theorie; dieselbe kann durch längeres Erhitzen auf 80 % gesteigert werden.

0.1930 g Sbst.: 21.8 ccm N (14° , 721 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.05. Gef. N 13.02.

p-Nitro-diphenylamin (Phenyl-*p*-nitrilanilin),



Auf dieselbe Weise erhält man aus *p*-Nitrilanilin, Kaliumcarbonat, Brombenzol und etwas Kupferjodür das betreffende *p*-Nitrodiphenylamin.

Man kann entweder von dem freien *p*-Nitrilanilin oder von dem *p*-Nitracetanilid ausgehen; auch hier verläuft die Reaktion besser, wenn man Jodkalium und Kupfer verwendet.

Das rohe *p*-Nitrodiphenylamin wurde durch Krystallisieren aus Alkohol gereinigt. Es bildet orangerote Blättchen, welche bei 133° schmelzen. In verdünnten Mineralsäuren ist das Produkt fast unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schöner violetter Farbe auf; mit Salpetersäure färbt sich das Produkt zuerst blau, dann grün. Mit wäßriger Natronlauge erhält man eine schöne, scharlachrote Färbung.

0.1935 g Sbst.: 21.45 ccm N (13° , 730 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.05. Gef. N 13.05.

Techn.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte **23**, 1840 [1890].