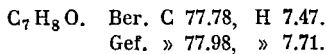
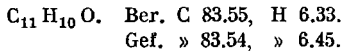


tionierte Destillation gereinigt. Die mittelste Fraktion, ein stark nach Phenolen riechendes Öl vom Sdp. 192<sup>o</sup> wurde analysiert.



$\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -aldehyd: Die Hydrierung des sorgfältig gereinigten Aldehyds wurde ebenso vorgenommen wie diejenige des Salicylaldehyds. Nachdem 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen waren, wurde unterbrochen und filtriert; das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt; das Chloroform hinterließ nach dem Verdunsten einen dunkelgelben Rückstand, der im Vakuum destilliert wurde; das übergelassene Öl erstarrte rasch krystallinisch und lieferte beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser derbe Krystalle von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphthol, die bei 106<sup>o</sup> anfangen zu sintern und bei 110<sup>o</sup> schmolzen.



### 118. B. Linke:

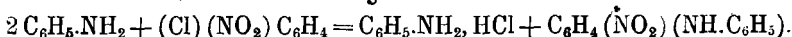
#### Über die Beeinflussung der Reaktion zwischen Nitro-halogen-kohlenwasserstoffen und Anilin durch verschiedene Substituenten in letzterem.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochsch. in Wien.]

(Eingegangen am 28. August 1922.)

Die Leichtigkeit, mit der diese und ähnliche Reaktionen vor sich gehen, wurde für synthetische und qualitative Zwecke oft ausgenutzt, doch finden sich Notizen quantitativer Natur darüber in der Literatur selten, und nur die Arbeiten von E. Wedekind<sup>1)</sup>, C. K. Lulofs<sup>2)</sup>, J. W. Beckmann<sup>3)</sup>, Hartwig Franzen und Erich Bockhacker<sup>4)</sup> und A. V. Blom<sup>5)</sup> geben darüber Aufschluß.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Vereinigt man die alkoholischen Lösungen der Reaktionskomponenten, so tritt intensivere Färbung auf; der eigentlichen Kondensation und der dadurch hervorgerufenen Salzsäure-Abspaltung geht primär wahrscheinlich eine Additionsreaktion voraus [Sudborough<sup>6)</sup>, Lesser<sup>7)</sup>, Giua, Marcellino und Curti<sup>8)</sup>]. Als Versuchsmaterial dienten 1-Chlor-4-nitrobenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol einerseits, andererseits Anilin und folgende substituierte Aniline: Nitro-, Chlor-, Brom-, Jod-anilin, Amino-phenol, Toluidin, Phenylendiamin, Amino-benzoesäure, Amino-benzol-sulfonsäure und zwar sämtliche Isomeren der erwähnten Amine, ferner *p*-Phenetidin.

1-Chlor-4-nitrobenzol wurde — die drei Nitro-aniline ausgenommen — nur mit den *para*-Verbindungen kondensiert durch 1-stündiges Kochen der alkoholischen Lösungen der Komponenten; ganz analog wurde mit dem 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und dem 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol verfahren, und zwar wurden die alkoholischen Lösungen der Komponenten entweder 15 Stdn. bei 7<sup>o</sup> oder 1 Stde. bei Siedetemperatur aufeinander einwirken gelassen, wobei die Zeit vom Beginn des Anheizens

1) B. 33, 426 [1900].      2) R. 20, 292 [1901]; Ph. Ch. 49, 341.

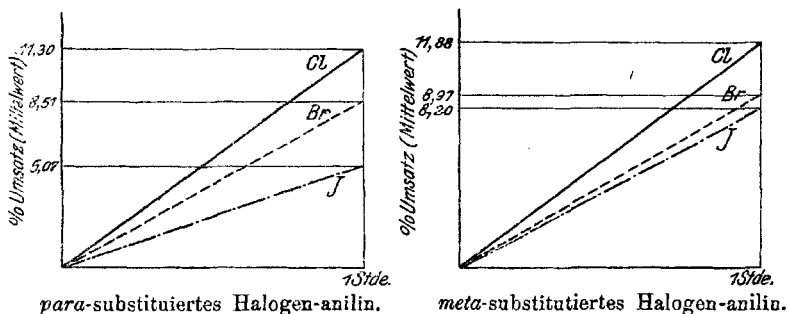
3) R. 23, 225 [1904].      4) B. 53, 1174 [1920].      5) Helv. 4, 297, 1029 u. 1036.

6) P. Ch. S. 22, 84 [1906].      7) A. 402, 50 [1914].      8) G. 50, II 300.

gerechnet ist. Es wurden immer 1 MM des Nitro-halogen-kohlenwasserstoffs mit 4 MM des Amins in je 50 ccm Alkohol zur Reaktion gebracht; von den Aminobenzol-sulfonsäuren wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur 2.5 MM verwendet. Die Substanzen wurden gereinigt, bis sie den richtigen Schmelz- bzw. Siedepunkt zeigten; als Lösungsmittel diente verd. Alkohol ( $d^{20} = 0.9012$ ). Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, rasch abgekühlt, mit verd. Salpetersäure angesäuert, von den ausgeschiedenen Kondensationsprodukten abfiltriert und bis zum Verschwinden der Salzsäure-Reaktion gewaschen; im Filtrate wurde die Salzsäure gefällt und der Chlorsilber-Niederschlag im Gooch-Tiegel nach dem Absaugen noch mit warmen Alkohol und Aceton gewaschen und dann bei  $105^{\circ}$  getrocknet. Aus der Menge der ausgeschiedenen Salzsäure wurde der Umsatz des angewendeten Amins berechnet.

Übereinstimmend mit E. Wedekind wurde festgestellt, daß bei den Nitro-anilinen die *meta*-Stellung die Umsetzungsfähigkeit am geringsten beeinflusst, die *ortho*-Stellung dagegen am stärksten, so daß die Umsetzungsfähigkeit der Nitro-aniline in der Reihenfolge *ortho* — *para* — *meta* wächst. Ähnlich wie die Nitrogruppe wirken die Halogene Cl, Br, J, die  $SO_3H$ - und die  $COOH$ -Gruppe. Bei den Halogenen wäre zu bemerken, daß — abgesehen von der Stellung der Halogene zur Aminogruppe — diese selbst einen verschiedenen Einfluß auf die Umsetzungsfähigkeit ausüben, indem nämlich mit steigendem Atomgewicht der Halogene die Umsetzungsfähigkeit des Amins abnimmt.

Das folgende Diagramm zeigt die Einwirkung von *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Jod-anilin und *m*-Chlor-, *m*-Brom- und *m*-Jod-anilin auf 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol bei Siedetemperatur.



Betreffs der  $SO_3H$ - und  $COOH$ -Gruppen wurde festgestellt, daß die  $SO_3H$ -Gruppe die Umsetzungsfähigkeit etwas stärker behindert als die  $COOH$ -Gruppe.

Hinsichtlich der bis jetzt besprochenen Substituenten kann gesagt werden, daß sie alle die Umsetzungsfähigkeit des Amins verringern, und zwar wirken J, Br, Cl und  $NO_2$  stärker verzögernd als  $SO_3H$  und  $COOH$ ; alle genannten Substituenten begünstigen die Reaktion in der Reihenfolge *ortho* — *para* — *meta* (zur Aminogruppe).

Was die übrigen untersuchten Substituenten — also OH,  $O_2C_2H_5$ ,  $CH_3$  und  $NH_2$  — betrifft, so läßt sich keine besonders scharfe Trennung feststellen. Der Ersatz des Wasserstoffes der OH-Gruppe gegen Alkyl bewirkt geringe Verzögerung der Umsetzung; sowohl die freie als auch die alkylierte OH-Gruppe in *para*-Stellung zur Aminogruppe zeigt größere Umsetzungsfähigkeit als Anilin.

Der Vergleich der OH-Gruppe mit der  $CH_3$ -Gruppe zeigt folgende Unterschiede: Die *o*- und *p*-Verbindung reagieren langsamer als die entsprechen-

dén Amino-phenole; dagegen ist die Umsetzungsfähigkeit des *m*-Toluidins etwas größer als die des *m*-Amino-phenols.

Analog wie die OH- und CH<sub>3</sub>-Gruppe verhält sich die NH<sub>2</sub>-Gruppe. Unter allen untersuchten Substituenten behindert sie die Umsetzungsfähigkeit am geringsten, so daß das *m*-Phenylendiamin, was Umsatz anlangt, dem Anilin fast gleichkommt, das *p*-Phenylendiamin dagegen dieses weitaus übertrifft.

Zusammenfassend kann über die drei Substituenten OH, CH<sub>3</sub> und NH<sub>2</sub> gesagt werden, daß die *ortho*-Stellung zur Aminogruppe ebenso wie bei den früher besprochenen Substituenten (Halogenen, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, COOH) reaktionsverzögernd wirkt. Während aber die Substituenten NO<sub>2</sub>, Cl, Br, J, SO<sub>3</sub>H und COOH in der Reihenfolge *ortho* — *para* — *meta* zur Aminogruppe die Reaktion beschleunigen, bewirken OH, CH<sub>3</sub> und NH<sub>2</sub> dieselbe Erscheinung in der Folge *ortho* — *meta* — *para*, wobei die CH<sub>3</sub>-Gruppe den erstbesprochenen Gruppen am nächsten kommt.

Anhangsweise eine Beschreibung einiger der erhaltenen Kondensationsprodukte.

2-Jod-2',4'-dinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton goldgelbe kleine, faserige Aggregate vom Schmp. 164—165°. Schwer löslich in kaltem Alkohol leicht in heißem oder Aceton.

0.2123 g Sbst.: 0.1306 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 33.25. Gef. J 33.24.

3-Jod-2',4'-dinitro-diphenylamin: Aus Aceton orangefarbige, rhombische Krystalle mit vorherrschender Prismenzone, Schmp. 135°. In kaltem Alkohol unlöslich; in heißem teilweise, in Aceton leicht löslich.

0.2156 g Sbst.: 0.1340 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 33.25. Gef. J 33.59.

4-Jod-2',4'-dinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton orangefarbige, kleine Schüppchen, Schmp. 185°. In kaltem Alkohol unlöslich, in heißem teilweise, in Aceton ganz löslich.

0.2391 g Sbst.: 0.1479 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 33.25. Gef. J 33.43.

2-Jod-2',4',6'-trinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton orangefarbige, kleine, augenscheinlich rhombische Nadelchen, Schmp. 206°. Unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Aceton.

0.2245 g Sbst.: 0.1251 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>J. Ber. J 29.81. Gef. J 30.12.

3-Jod-2',4',6'-trinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton goldgelbe, kleine, wahrscheinlich rhombische Tafelchen, Schmp. 150—152°. Teilweise löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem oder Aceton.

0.2118 g Sbst.: 0.1155 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>J. Ber. J 29.81. Gef. J 29.46.

4-Jod-2',4',6'-trinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton goldgelbe, faserige Aggregate, Schmp. 196°. In kaltem Alkohol teilweise, in heißem leicht löslich.

0.2071 g Sbst.: 0.1152 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>J. Ber. J 29.81. Gef. J 30.05.

2-Chlor-2',4',6'-trinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton orangefarbige, bis 1 cm lange, rhombische Krystalle (Kombination von Prisma, Längsfläche und Doma), Schmp. 160—161°. In kaltem Alkohol unlöslich, teilweise löslich in heißem, ganz in Aceton.

0.2246 g Sbst.: 0.0994 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.95.

2-Brom-2',4',6'-trinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton orangefarbige, kleine, rhombische Blättchen oder Nadelchen, Schmp. 187—189°. In kaltem Alkohol etwas löslich, in heißem besser, in Aceton ganz löslich.

0.2103 g Sbst.: 0.1031 g Ag Br.

$C_{12}H_7O_6N_4Br$ . Ber. Br 21.11. Gef. Br 20.87.

2-Methyl-2',4'-dinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton mennigrote, mikrokristallinische Nadelchen, Schmp. 158–159°. In kaltem Alkohol teilweise, in heißem ganz löslich; ebenso in Aceton.

0.2143 g Sbst.: 29.2 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N_3$ . Ber. N 15.38. Gef. N 15.50.

3-Methyl-2',4',6'-trinitro-diphenylamin: Aus Alkohol + Aceton carminrotes, langstengeliges Aggregat, vielleicht rhombisch, Schmp. 119°. In kaltem Alkohol etwas, in heißem ganz löslich.

0.1620 g Sbst.: 24.2 ccm N (12°, 756 mm).

$C_{12}H_{10}O_6N_4$ . Ber. N 17.61. Gef. N 17.95.

### Beschreibung der Versuche.

Alle Versuche wurden parallel durchgeführt. Die angeführten Zahlen sind die Prozente des ungesättigten Amins.

Amin	1-Chlor-4-nitro-benzol	1-Chlor-2,4-dinitro-benzol		1-Chlor-2,4,6-trinitro-benzol	
	Zeit = 1h Temp.: Siedetemp. 81.8°	Zeit = 15h Temp.: 7°	Zeit = 1h Temp.: Siedetemp. 81.8°	Zeit = 15h Temp.: 7°	Zeit = 1h Temp.: Siedetemp. 81.8°
Anilin . . . . .	0.98, 0.84	10.26, 10.33	63.62, 63.35	99.07, 99.20	99.34, 99.48
<i>o</i> -Nitro-anilin . . . . .	0.28, 0.35	0.98, 1.05	1.12, 1.26	61.25, 61.53	77.16, 77.58
<i>m</i> -Nitro-anilin . . . . .	0.49, 0.56	1.54, 1.89	2.37, 2.09	97.11, 96.27	99.07, 99.07
<i>p</i> -Nitro-anilin . . . . .	0.42, 0.42	1.33, 1.19	1.54, 1.95	66.97, 66.56	94.88, 94.46
<i>o</i> -Chlor-anilin . . . . .		1.40, 1.40	1.19, 1.05	90.00, 90.13	90.42, 90.27
<i>m</i> -Chlor-anilin . . . . .		1.95, 2.09	11.93, 11.72	97.67, 97.53	97.67, 98.23
<i>p</i> -Chlor-anilin . . . . .	0.84, 0.70	1.81, 1.74	11.09, 11.51	92.79, 93.35	94.60, 94.32
<i>o</i> -Brom-anilin . . . . .		1.12, 1.19	1.12, 1.05	83.16, 84.00	88.32, 88.60
<i>m</i> -Brom-anilin . . . . .		1.95, 1.81	9.21, 8.72	93.48, 93.21	94.88, 94.18
<i>p</i> -Brom-anilin . . . . .	0.84, 0.70	1.40, 1.26	8.37, 8.65	92.65, 92.65	93.62, 93.35
<i>o</i> -Jod-anilin . . . . .		1.05, 1.12	0.91, 1.12	77.44, 76.46	86.65, 87.76
<i>m</i> -Jod-anilin . . . . .		1.74, 1.40	8.37, 8.02	90.69, 90.69	93.48, 94.18
<i>p</i> -Jod-anilin . . . . .	0.28, 0.35	1.05, 0.91	4.85, 5.30	90.71, 90.71	93.48, 93.21
<i>o</i> -Amino-benzol-sulfonsäure . . . . .			1.40, 1.26		79.95, 78.97
<i>m</i> -Amino-benzol-sulfonsäure . . . . .			1.81, 1.67		98.23, 99.20
<i>p</i> -Amino-benzol-sulfonsäure . . . . .	0.28, 0.28		1.81, 1.81		99.20, 98.65
<i>o</i> -Amino-benzoesäure . . . . .		0.70, 0.56	1.81, 2.09	89.86, 89.58	95.16, 94.60
<i>m</i> -Amino-benzoesäure . . . . .		2.16, 2.37	7.26, 7.47	99.07, 99.20	100.04 <sup>9)</sup> , 99.48
<i>p</i> -Amino-benzoesäure . . . . .	0.28, 0.35	1.40, 1.67	2.58, 2.30	99.20, 99.62	100.04 <sup>9)</sup> , 100.18 <sup>9)</sup>
<i>o</i> -Toluidin . . . . .		1.74, 2.16	12.56, 12.21	96.97, 96.60	97.25, 98.23
<i>m</i> -Toluidin . . . . .		12.56, 12.35	47.09, 46.81	98.79, 98.65	98.93, 98.37
<i>p</i> -Toluidin . . . . .	1.61, 1.33	21.35, 21.56	69.76, 69.14	97.39, 97.39	97.95, 98.37
<i>o</i> -Amino-phenol . . . . .		8.37, 8.58	35.58, 36.28	90.27, 91.67	94.32, 94.60
<i>m</i> -Amino-phenol . . . . .		9.70, 9.07	40.46, 41.09	98.65, 97.67	99.90, 99.90
<i>p</i> -Amino-phenol . . . . .	2.44, 3.00	94.88, 94.88	99.62, 97.60	98.65, 98.79	99.90, 99.48
<i>p</i> -Phenetidin . . . . .	1.33, 1.68	53.93, 53.51	97.67, 100.16 <sup>9)</sup>	97.95, 98.65	99.90, 100.18 <sup>9)</sup>
<i>o</i> -Phenylendiamin . . . . .		14.58, 14.37	45.49, 45.14	98.09, 98.37	99.90, 100.18 <sup>9)</sup>
<i>m</i> -Phenylendiamin . . . . .		18.63, 18.63	61.25, 61.25	99.07, 99.07	99.62, 99.76
<i>p</i> -Phenylendiamin . . . . .	4.05, 4.40	95.58, 96.34	99.55, 98.79	99.62, 100.04 <sup>9)</sup>	99.90, 100.18 <sup>9)</sup>

<sup>9)</sup> Durch Spuren organischer Substanz etwas zu hoch.