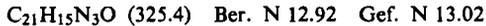
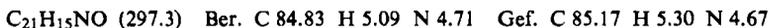


Die amphotere Verbindung wurde durch Ansäuern der Lösung in 2*n* NaOH mit Essigsäure isoliert: 8.6 g (41 % d. Th.) mit Rohschmp. 133–135° (Lit.⁷⁾: 138°).

1-Benzoyl-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (IV) wurde mit Benzoylchlorid in sied. Pyridin erhalten. Aus Äthanol kamen farbl. Nadeln mit Schmp. 162–164°. Die UV-Absorption mit Maxima bei 210 und 247 m μ ist derjenigen des 1-Benzyl-4.5-diphenyl-*vic.*-triazols (210 und 250 m μ) sehr ähnlich. Im Schmelzpunktröhrchen ist bis 235° keine Gasentwicklung erkennbar.



2.4.5-Triphenyl-oxazol (VI): 1.0 g *IV* wurden in 4.0 g reinem Biphenyl am Steigrohr zum Sieden erhitzt, wobei in 3 Stdn. 63 ccm N₂ freigesetzt wurden. Nach Entfernen des Biphenyls durch Sublimation bei 90°/12 Torr kristallisierte der Rückstand aus Methanol: 0.28 g farbl. Blättchen (30 % d. Th.), die nach zweimaligem Umlösen bei 111–112° schmolzen. Der Mischschmp. mit einem aus Benzil und Ammoniak bereiteten, bei 111–113° schmelzenden Präparat⁸⁾ war ohne Depression.



Der Zerfall von *IV* in siedendem Nitrobenzol lieferte nur teerige Produkte. In siedendem 1-Methyl-naphthalin wurden in 6 Stdn. aus *IV* 0.86 Moläquivv. N₂ entbunden; die Ausbeute an *VI* betrug 13%.

⁷⁾ R. STOLLÉ, W. MÜNCH und W. KIND, J. prakt. Chem. [2] 70, 433 [1904].

⁸⁾ A. SCHÖNBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 242 [1921].

OTTO NEUNHOEFFER und PETER HEITMANN

Eine neue Methode zur Darstellung von Triarylaminen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 20. März 1961)

Triarylamine entstehen in guter Ausbeute, wenn man *N*-Diarylamin-lithium mit Aryljodiden in Gegenwart katalytischer Mengen Kupferjodid umsetzt. Die milden Reaktionsbedingungen erlauben auch die Einführung von Dimethylamino-phenyl- und Hydroxy-phenyl-Gruppen.

Zur Arylierung aromatischer Amine bediente man sich bisher meist des auf F. ULLMANN¹⁾ zurückgehenden Verfahrens der Umsetzung von Mono- oder Diarylaminen mit Aryljodiden in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer oder Kupferverbindungen. Man muß hierbei hochsiedende Lösungsmittel oder Druck und lange Erhitzungsdauer anwenden. Empfindlichere Reaktionskomponenten scheiden dadurch aus. Eigene Versuche, das Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin auf diesem Wege aus Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin und *p*-Dimethylamino-jodbenzol darzustellen²⁾, führten daher zu keinem Ergebnis. Eine andere Darstellungsmethode für Triarylamine, ebenfalls mit sehr energischen Reaktionsbedingungen, haben V. MERZ

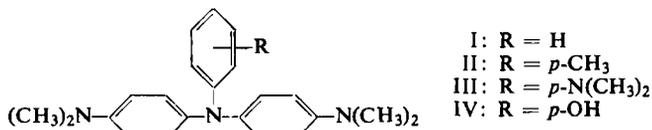
¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2382 [1903].

²⁾ O. NEUNHOEFFER und P. HEITMANN, Chem. Ber. 92, 245 [1959].

und W. WEITH³⁾ angegeben. Sie setzten Diphenylamin in der Schmelze mit metallischem Kalium und dann bei ca. 300° mit Brombenzol um.

Wir lassen Phenyllithium in ätherischer Lösung auf ein Diarylamin einwirken und bringen die hierdurch gebildete *N*-Diarylamin-lithium-Verbindung mit einem Aryljodid zur Reaktion. Zweckmäßig ist bei der zweiten Stufe die Verwendung von siedendem Dibutyl- oder Diamyläther. Man versetzt hierzu die Suspension der Li-Verbindung mit dem hochsiedenden Äther und destilliert den Diäthyläther und das gebildete Benzol ab. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Durchführung dieser Umsetzung unter so relativ milden Bedingungen ist der Zusatz einer katalytischen Menge von Kupfer(I)-jodid. Fein verteiltes metallisches Kupfer, das bei der Ullmann-Reaktion gut verwendet werden kann, ist nicht wirksam. Nach diesem Verfahren läßt sich auch das sehr reaktionsträge *p*-Jod-dimethylanilin zur Umsetzung bringen. Auch Lithium-*p*-jodphenolat reagiert unter diesen Bedingungen glatt. Man erhält auf diese Weise Hydroxy-triarylamine.

Wir haben nach diesem Verfahren eine größere Anzahl Triarylamine folgenden Typs synthetisiert:



An dieser Stelle soll die Darstellung der Verbindungen I–IV sowie, ausgehend von Diphenylamin und Carbazol, des *p*-Dimethylamino-triphenylamins und des 9-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-carbazols beschrieben werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Vorschrift für die Verbindungen I–IV: Zu einer auf die übliche Weise aus 0.17 g (0.024 Mol) Lithium und 1.9 g (0.012 Mol) Brombenzol in 20 ccm Äther (alles in Reinstickstoff-Atmosphäre) hergestellten Lösung von Phenyllithium gibt man unter Rühren 0.1 g Kupfer(I)-jodid und dann 2.55 g (0.01 Mol) Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin, gelöst in 20 ccm heißem, absolutem Dibutyl- bzw. Diamyläther. Nach kurzer Zeit scheidet sich das *N*-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-amin-lithium als schwach gelblich gefärbter Niederschlag ab. Darauf setzt man 0.01 Mol der umzusetzenden aromatischen Jodverbindung hinzu, gelöst in möglichst wenig absol. Äther. Anschließend destilliert man unter weiterem Rühren den Diäthyläther und das bei der Umsetzung des Phenyllithiums mit der Base entstandene Benzol aus dem Reaktionsgefäß ab. Dabei tritt infolge der Temperaturerhöhung je nach der Reaktionsfähigkeit der eingesetzten Jodverbindung früher oder später die Umsetzung ein, die sich durch eine Dunkelfärbung der Reaktionsmischung bemerkbar macht. Man erhitzt dann noch 1 Stde. zum Sieden und läßt unter Stickstoff erkalten. Dann zieht man die Reaktionslösung dreimal mit je 20 ccm 5*n* HCl und zweimal mit Wasser aus, verdünnt auf 200 ccm und entfernt einen etwaigen Niederschlag durch Filtration. Dann verdünnt man weiter auf 1 l und gibt vorsichtig verd. Ammoniak hinzu. Kurz bevor sich die Base abzuscheiden beginnt, setzt man zwecks Vermeidung einer Autoxydation etwas Natriumdithionit zu. Nun fällt man die Base durch weiteren Ammoniakzusatz aus, wobei ein größerer Über-

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2156 [1885].

schuß zu vermeiden ist, da dieser die Autoxydation der Amine sehr fördern würde. Nach dem Absaugen und Waschen wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet.

Phenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-amin (I): Rohausbeute 3.1 g (94% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 2.4 g (73% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 157°⁴⁾.

p-Tolyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-amin (II): Rohausbeute 3.1 g (90% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus verd. Äthanol 2.1 g (61% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 115–116°. Gut löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{23}H_{27}N_3$ (345.5) Ber. C 79.96 H 7.88 N 12.16 Gef. C 80.26 H 7.91 N 12.14

Tris-[p-dimethylamino-phenyl]-amin (III): An Stelle des Dibutyläthers werden 30 ccm Diisoamyläther verwendet; die Erhitzungsdauer beträgt 2 Stdn., Rohprodukt 3.2 g (86% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Benzin und Cyclohexan längliche Blättchen vom Schmp. 157–159°. Der Misch-Schmp. mit einer auf anderem Weg dargestellten Probe⁵⁾ zeigte keine Depression.

p-Hydroxyphenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-amin (IV): Wegen der Phenolatbildung muß die doppelte Menge Phenyllithium angewendet werden. Rohprodukt 3.0 g (86% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol 2.1 g (60% d. Th.) farblose verfilzte Kriställchen vom Schmp. 192–193.5°, die an der Luft schwach grünlich werden. Gut löslich in Eisessig, Essigester, Aceton, in Benzol und Chloroform in der Hitze, wenig in Äther, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{22}H_{25}N_3O$ (347.4) Ber. C 76.05 H 7.25 N 12.10 Gef. C 76.01 H 7.38 N 11.95

p-Dimethylamino-triphenylamin: Zu einer Lösung von *Phenyllithium*, dargestellt aus 0.17 g Lithium und 1.9 g (0.012 Mol) Brombenzol in 20 ccm Äther (Reinstickstoff-Atmosphäre), gibt man unter ständigem Rühren 0.1 g Kupfer(I)-jodid und im Anschluß daran 1.7 g (0.01 Mol) *Diphenylamin*, gelöst in 20 ccm Diisoamyläther. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Lithiumdiphenylamid als weißer Niederschlag ab. Nun fügt man 2.5 g (0.01 Mol) *p-Jod-dimethylanilin*, gelöst in wenig Äther, hinzu und erhitzt unter dauerndem Rühren nach dem Abdestillieren des Diäthyläthers und Benzols 2 Stdn. unter Rückfluß. Dann wird im Scheidetrichter 2 mal mit 40 ccm 8 n HCl ausgezogen. Hierbei etwa an den Wänden haftendes Hydrochlorid des Reaktionsproduktes wird mit wenig heißem Äthanol in Lösung gebracht. Die vereinigten Salzsäure- und Äthanolauzüge werden mit heißem Wasser auf 500 ccm verdünnt. Nach dem Abfiltrieren von Unlöslichem fällt man in der Hitze mit verd. Ammoniak. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd. Rohprodukt 2.31 g (80% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus verd. Äthanol 1.91 g (66% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 114–115°. Gut löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{20}H_{20}N_2$ (288.4) Ber. C 83.29 H 6.99 N 9.71 Gef. C 83.54 H 7.13 N 9.64

9-[p-Dimethylamino-phenyl]-carbazol: Zu einer Lösung von *Phenyllithium* aus 0.017 g Lithium und 1.9 g (0.012 Mol) Brombenzol in 20 ccm Äther (Reinstickstoff-Atmosphäre) gibt man unter Rühren 0.1 g Kupfer(I)-jodid und weiter 1.7 g (0.01 Mol) *Carbazol*, gelöst in 25 ccm heißem Diisoamyläther. Die Lithiumverbindung des Carbazols scheidet sich nach kurzer Zeit als weißer Niederschlag ab. Nun fügt man unter dauerndem Rühren 2.5 g (0.01 Mol) *p-Jod-dimethylanilin*, gelöst in wenig Diäthyläther, hinzu und erhitzt nach dem Abdestillieren des Diäthyläthers und Benzols 4 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen kristallisiert das

⁴⁾ W. MADELUNG, E. REISS und E. HERR, Liebigs Ann. Chem. 454, 5 [1927].

⁵⁾ l. c.²⁾, S. 248.

9-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-carbazol aus. Aus Essigester 1.9 g (66% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 210–212°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Essigester. Mäßig in Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und heißem Benzin, wenig in Äthanol, Äther und Benzin.

C₂₀H₁₈N₂ (286.4) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 83.85 H 6.47 N 10.00

OTTO NEUNHOEFFER und LOTHAR LAMZA

Über isomere Monohydrate des Tris-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphins¹⁾

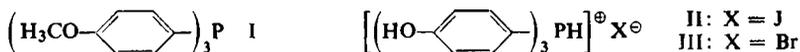
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 20. März 1961)

Vom Tris-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphin wurden zwei sehr stabile Monohydrate erhalten. Das niedriger schmelzende läßt sich unter der Einwirkung von Methyljodid in das höher schmelzende umlagern. Die analoge *o*-Verbindung bildet nur ein Monohydrat.

O. NEUNHOEFFER und W. WEIGEL²⁾ hatten am Beispiel der farblosen Additionsverbindungen aus Triphenylmethanfarbstoffen und Triphenylphosphin gezeigt, daß die Phosphine geeignet sind, sich nucleophil an das zentrale C-Atom dieser Farbstoffe anzulagern. Zur Durchführung weiterer Additionsversuche in wäßrigem Medium wollten wir Triphenylphosphin durch Einführung einer geeigneten Anzahl von Hydroxygruppen wasserlöslich machen. Unser Interesse galt zunächst dem Tris-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphin.

Als Darstellungsmethode schien die Entmethylierung von Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-phosphin (I) am geeignetsten. W. C. DAVIES und F. G. MANN³⁾ geben an, daß sie das Diäthyl-[*p*-hydroxy-phenyl]- und das Äthyl-phenyl-[*p*-hydroxy-phenyl]-phosphin durch Spaltung der entsprechenden Methyläther mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure erhalten haben. Beide Verbindungen wurden von ihnen aber nur relativ unrein



erhalten, d. h. als Öle, deren Siedepunkt sich über 8 bzw. 15° hinauszog. Während der Niederschrift dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer weiteren Veröffentlichung⁴⁾ auf diesem Gebiet. Hier ist zwar die Entmethylierung des Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-phosphins beschrieben, aber offensichtlich war das Reaktionsprodukt nicht rein, denn es ist keine Analyse angegeben. Damit konnten diese Autoren auch nicht zu der Feststellung kommen, daß ein Mol. Wasser so fest gebunden ist, daß es praktisch nicht entfernt werden kann und daß von diesen Monohydraten außerdem zwei Isomere existieren.

¹⁾ Diplomarb. L. LAMZA, Berlin 1959.

²⁾ Naturwissenschaften **43**, 447 [1956].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1944**, 276.

⁴⁾ A. E. SENEAR, W. VALIENT und J. WIRTH, J. org. Chemistry **25**, 2001 [1960].