

Die Umsetzung von Aminen an Aluminiumoxyd-Kontakten. II<sup>1)</sup>

## **Bildung von Diarylaminen und Acridinen aus Toluidinen und p-Xylidin**

VON ALFRED RIECHE und ROLF MÖLLER

### **Inhaltsübersicht**

Während m-Toluidin ähnlich dem Anilin am Tonerde-Kontakt reagiert und bei 440° fast ausschließlich 3,3'-Dimethyldiphenylamin lieferte, traten Diarylamine beim o- und p-Toluidin nur in untergeordnetem Maße auf. Die Reaktion ging weiter zum 4,5-Dimethylacridin bzw. 2,7-Dimethylacridin, wenn auch in geringen Ausbeuten. Als Nebenprodukt trat beim p-Toluidin 2,7-Dimethyl-9,10-dihydroacridin auf. Aus p-Xylidin wurde 1,4,5,8-Tetramethylacridin erhalten. Das die Benzolkern verbindende C-Atom muß aus abgespaltenen Methylgruppen der Anilin-Homologen stammen.

In den in der voranstehenden ersten Mitteilung erwähnten Patenten<sup>2)</sup> zur Herstellung von Diphenylamin aus Anilin an Aluminiumoxyd-Kontakten ist auch der Umsatz von p-Toluidin,  $\beta$ -Naphthylamin und 2-Aminopyridin erwähnt. Nach diesen Patenten scheint es, als wenn die Bildung von Diarylaminen bei den Homologen des Anilins und den genannten aromatischen Basen ebenso glatt und eindeutig verläuft wie beim Anilin selbst. Das ist aber, wie die folgende Untersuchung zeigt, durchaus nicht der Fall. Es tritt eine ganze Reihe von Reaktionen ein.

Die Versuche wurden in der Laboratoriumsapparatur durchgeführt, die in der ersten Mitteilung beschrieben ist. Als Kontakt wurde ausschließlich der Aluminiumoxyd-Kontakt L<sub>8</sub> (aus Aluminiumsulfat hergestellt) angewendet, der eine ganz bestimmte Porenverteilung und sehr große innere Oberfläche hat und sich bei der Gewinnung von Diphenylamin als besonders leistungsfähig erwiesen hatte.

### **Umsatz von m-, o- und p-Toluidin**

m-Toluidin lieferte am Aluminiumoxyd-Kontakt bei 440° im sauerstofffreien Stickstoffstrom bei einer Beaufschlagung der 225 ml Kontakt-

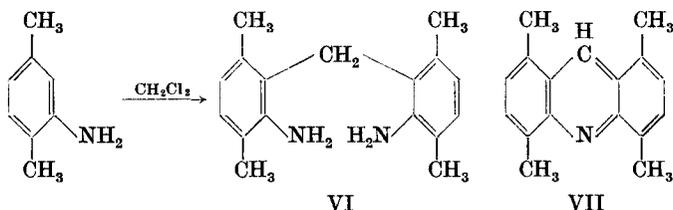
<sup>1)</sup> I. Mitt.: J. prakt. Chem. **15**, 24 (1961); siehe auch R. MÖLLER, Dissertation Jena 1956.

<sup>2)</sup> DRP. 702326; FP. 814405 (1936), Calco Chemical Co.



auffangen, die 49,6% Wasserstoff und 5,6% Kohlenwasserstoffe, auf Methan berechnet, enthielten.

Aus p-Xylidin wurde ebenfalls ein Acridinderivat erhalten. Dasselbe Produkt konnte nach SENIER und COMPTON<sup>6)</sup> aus Methylenchlorid und p-Xylidin über Dixylylmethylendiamin (VI) synthetisiert werden. Es erwies sich als 1,4,5,8-Tetramethylacridin (VII)<sup>6)</sup>. Das wahrscheinlich als Zwischenstufe auftretende entsprechende Diarylamin konnte hierbei nicht aufgefunden werden.



Es erhebt sich nun die Frage, wie kommt es zur Bildung des Acridinringsystems und woher stammt das die Benzolkerne verknüpfende Kohlenstoffatom? Die Reaktionen erinnern sehr an die in den Anfängen der Triphenylmethanchemie rein empirisch ausgeübten Synthesen von Farbstoffen. Auch hier gab es Fälle, bei denen das „Methankohlenstoffatom“ irgendwo abgespalten und „eingefangen“ wurde, z. B. beim Methylviolett, das durch Erhitzen von Dimethylanilin hergestellt wird. Bei der Bildung dieses Farbstoffes entsteht bekanntlich intermediär Formaldehyd.

Es ist anzunehmen, daß sich die Bildung der Acridinkörper über das zunächst gebildete sekundäre Amin vollzieht, das im Falle des o- und p-Toluidins isoliert wurde. Da bei der Umsetzung des p-Toluidins neben Ammoniak Wasserstoff und ein niedriger Kohlenwasserstoff (Methan) in den Abgasen gefunden wurde, lag die Vermutung nahe, daß der Ringschluß zum Acridin eventuell durch einen Methanabkömmling, der die aromatische Base in o-Stellung zur Aminogruppe alkylierte, oder durch Formaldehyd herbeigeführt wurde. Vermutlich bildete sich dabei zunächst das in 9,10-Stellung hydrierte Acridin, das seinerseits Wasserstoff abgab.

Die Zersetzungserscheinungen waren bei der Umsetzung dieser substituierten Aniline wesentlich stärker als beim Anilin selbst, was sich durch entsprechend starke Kohleabscheidung am Kontakt zu erkennen gab.

### Beschreibung der Versuche

#### Umsetzung von m-Toluidin am $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt $\text{L}_8$

Das m-Toluidin wurde bei Normaldruck destilliert.

Kp. 203–205 °;  $n_D^{20}$ : 1,5682.

<sup>6)</sup> A. SENIER u. A. COMPTON, J. chem. Soc. (London) 91, 1932 (1907).

Die Umsetzung wurde unter Einsatz von 225 ml Kontakt bei 440° vorgenommen und 20–25 g m-Toluidin pro Stunde im sauerstofffreien Stickstoffstrom (3 l/h) zugetropft. Das Reaktionsprodukt war dunkel gefärbt.

Die Aufarbeitung des durchgesetzten Produktes (415 g) ergab 262,8 g m-Toluidin (Kp.<sub>22</sub>: 100–190 °), das sich nicht umgesetzt hatte und 150 g 3,3'-Dimethyldiphenylamin als Rohprodukt (Kp.<sub>22</sub>: 190–198,5°).

Bei der Destillation des Rohproduktes unter Normaldruck wurden bei 315–325° 130 g m-Ditolyamin als gelbes Öl erhalten. Die Hauptmenge destillierte bei 318–322° über. Ausbeute 31%.

$n_D^{20}$ : 1,6240. (Siedepunkt nach V. MERZ und P. MÜLLER 321–324°<sup>7)</sup>.)

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N MG: 197,26 C ber.: 85,24; H ber.: 7,66; N ber.: 7,10;  
C gef.: 85,14; H gef.: 7,60; N gef.: 7,15.

### Benzoylierung des 3,3'-Dimethyldiphenylamins

Zu 5,91 g 3,3'-Dimethyldiphenylamin wurden 2,1 g Benzoylchlorid gegeben und 8 g getrocknetes Pyridin zugesetzt. Diese Mischung wurde 2 Stunden auf etwa 100° erhitzt und dann in Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wurde nacheinander mit verdünnter Salzsäure, mit Sodalösung und Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das im Kühlschrank kristallin erstarrte.

Die Substanz ließ sich aus Methanol bei Zusatz von etwas Wasser umkristallisieren. Schmp. 100°. Ausbeute 7,5 g (93% d. Th.), gut löslich in Aceton, löslich in Benzol und Methanol.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO MG: 301,37 C ber.: 83,69; H ber.: 6,36; N ber.: 4,65;  
C gef.: 83,89; H gef.: 6,72; N gef.: 4,78.

N-(p-Toluolsulfonyl)-3,3'-dimethyldiphenylamin wird mit p-Toluolsulfochlorid und Alkali erhalten: Nadeln Schmp. 107°, löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Methanol.

### Umsetzung von o-Toluidin am Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt L<sub>8</sub>

Die bei 199–201° übergehende Fraktion des technischen o-Toluidins wurde im Vakuum destilliert. Die Fraktion vom Kp.<sub>13</sub>: 83–84,5° fand für die Umsetzung am Kontakt Verwendung. Das o-Toluidin, 20–25 g/Stunde, wurde bei 440° umgesetzt. Die Kontaktmenge betrug 225 ml von der Korngröße 2–4 mm. Während der Umsetzung wurden pro Stunde etwa 2 l vom Sauerstoff befreiter Stickstoff eingeleitet. Bei 400° setzte die Abspaltung von Ammoniak merklich ein und verstärkte sich mit steigender Temperatur. Das über den Kontakt gegangene Produkt war anfänglich gelb, wurde zunehmend dunkler und schließlich braun bis rotbraun. Der Kontakt war nach beendeter Reaktion schwarz. Aus 600 g o-Toluidin wurden 576 g Rohprodukt erhalten, das in folgende Fraktionen getrennt wurde.

1. Kp.<sub>9</sub>: 79,5–110°: 516,4 g
2. Kp.<sub>9</sub>: 110 –172°: 4,1 g
3. Kp.<sub>9</sub>: 172 –193°: 33,1 g
4. Kp.<sub>9</sub>: 193 –215°: 17,6 g
5. Rückstand 2,8 g

<sup>7)</sup> V. MERZ u. P. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 549 (1887).

Die Fraktion 1 bestand im wesentlichen aus unverändertem o-Toluidin. Betrachtet man die Anteile der Fraktion 2–5 als Umsetzungsprodukte, so sind das 9,6% des eingesetzten o-Toluidins.

Die Destillate 2 und 3 waren gelbe Öle, die nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank teilweise kristallisierten. Es konnten 9,26 g (1,5% des eingesetzten Toluidins) schwach gelbe Kristalle (Schmp. 68–70°) isoliert werden.

Nach 3maligem Umkristallisieren aus Methanol wurden blaßgelbe Kristalle erhalten, Schmp. 79°. Molgewichtsbestimmung in Benzol: 208.

$C_{15}H_{13}N$	MG: 207,26	C ber.: 86,92;	H ber.: 6,32;	N ber.: 6,76;
		C gef.: 86,81;	H gef.: 6,11;	N gef.: 6,78;
		87,05;	6,16;	6,86.

Die Substanz ist 4,5-Dimethylacridin. (Schmp. nach A. ALBERT und J. WILLIS: 78–80°<sup>3)</sup>.)

Pikrat: Pikrat (aus Methanol). Gelbe Nadeln. Schmp. 163°.

$C_{21}H_{16}O_7$	MG: 436,37	N ber.: 12,84;
		N gef.: 12,94;
		12,97.

Aus dem nicht kristallisierten Öl wurde eine kleine Menge 2,2'-Dimethyldiphenylamin isoliert (etwa 10 g).

Kp.<sub>8</sub>: 164–167°. Kp.<sub>750</sub>: 302–306°. (Sdp. nach V. MERZ u. P. MÜLLER<sup>8)</sup> 305–308°).

$C_{14}H_{15}N$	MG: 197,2	C ber.: 85,27;	H ber.: 7,66;	N ber.: 7,10;
		C gef.: 85,99;	H gef.: 7,67;	N gef.: 7,50;
		86,08;	7,33;	7,40.

### Umsetzung von p-Toluidin am Kontakt L<sub>8</sub>

Das destillierte p-Toluidin (Kp.: 200–202°) besaß einen Schmelzpunkt von 43°. Die Umsetzung erfolgte bei 440° unter Verwendung von 220 ml Kontakt L<sub>8</sub>. Mit einer elektrischen Heizsonde wurde die Tropfvorrichtung auf etwa 50° gehalten, um ein Erstarren der Substanz zu verhindern. Im Verlaufe der ersten Stunde der Reaktion wurden etwa 2 l gereinigter Stickstoff eingeleitet; die Zufuhr wurde dann unterbrochen. Die Umsetzung am Kontakt erfolgte unter heftiger Ammoniakentwicklung und das durchgesetzte Produkt erstarrte nach Verlassen des Kontaktraumes innerhalb kurzer Zeit zu einem gelbbraunen Kristallbrei. Der Kontakt war stark geschwärzt und mit Zersetzungsprodukten beladen. Bei der Absorption des Ammoniaks durch verdünnte Salzsäure wurde ein in Salzsäure unlösliches Gas beobachtet. In 15 Minuten wurden 142 ml Gas über angesäuerter Kochsalzlösung aufgefangen. Die Gasanalyse ergab 49,6% Wasserstoff und 5,6% Kohlenwasserstoffe; auf Methan berechnet.

Aus 535 g p-Toluidin wurde nach Beendigung des Versuches ein Gemisch von 462,5 g zurückerhalten, wovon 362 g bei 86–141°/17 abdestilliert wurden, die aus nichtumgesetztem p-Toluidin bestanden.

Aus dem Rückstand wurden 58 g bei 141–207°/17 abdestilliert. Diese Fraktion, die noch etwas p-Toluidin enthielt, bestand in der Hauptsache aus 4,4'-Dimethyldiphenylamin, es konnten 31,5 g (5,8% d. Th.) dieser Substanz erhalten werden. Schmp. 76–78°. Aus Methanol, Nadeln Schmp. 79–80° (79°<sup>9)</sup>). N-Acetyl-4,4'-Dimethyldiphenylamin. Schmp. 86° (85°<sup>9)</sup>).

<sup>3)</sup> V. MERZ u. P. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 547 (1887).

<sup>9)</sup> N. GERBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 446 (1873).

Der im Kolben verbliebene, erstarrte Rest wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 19 g (5,4% d. Th.) gelbe Nadeln, Schmp. 170°. Aus der methanolischen Lösung erhielt man in kleiner Menge 2,7-Dimethyl-9,10-dihydroacridin, das nach Reinigung aus Benzol Nadeln vom Schmp. 217° bildete. (Schmp. nach F. ULLMANN: 218–220°\*)

$C_{15}H_{15}N$  MG: 209,27 C ber.: 86,08; H ber.: 7,22; N ber.: 6,69;  
C gef.: 86,07; H gef.: 7,34; N gef.: 6,62.

Die gelben Kristalle vom Schmp. 170° konnten weiter gereinigt werden (Schmp. 174–175°). Die Verbindung reizte die Haut und zeigte in konz. Schwefelsäure und Eisessig gelbgrüne Fluoreszenz. Die Substanz war identisch mit dem von C. HAASE<sup>4)</sup> synthetisierten 2,7-Dimethylacridin. Schmp. 176°.

$C_{15}H_{13}N$  MG: 207,26 C ber.: 86,92; H ber.: 6,32; N ber.: 6,76;  
C gef.: 86,92; H gef.: 6,65; N gef.: 6,75.

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Methanol. Zers.-P.: 290–293°.

$C_{21}H_{16}O_7N_4$  MG: 436,37 N ber.: 12,84;  
N gef.: 12,57.

### Umsetzung von p-Xylidin am $Al_2O_3$ -Kontakt $L_8$

Das eingesetzte p-Xylidin besaß einen Siedepunkt von 213–215°,  $n_D^{25}$ : 1,5573. Es wurden in der Stunde bei 225 ml Kontaktvolumen etwa 20–25 g eingesetzt. Bei 420° setzte die Ammoniakentwicklung merklich ein. Die Umsetzung wurde bei 440° vorgenommen. Das Produkt, das den Kontaktraum verließ, war dunkelfarbig und fluoreszierte grünlich. 550 g wurden erhalten, wovon 441 g nicht umgesetzte p-Xylidin bei 107–125°C/28 redestilliert wurden. Die Destillation des Rückstandes ergab folgende Fraktionen:

1. Kp.<sub>21</sub>: 112–220° 11 g
2. Kp.<sub>21</sub>: 220–248° 80 g.

Der Rückstand von 15 g war verharzt.

Das dickflüssige gelbe Öl der Fraktion 2 kristallisierte teilweise. Die Kristalle wurden isoliert und zeigten einen Schmp. von 170–173°, nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 184,5°. Blaßgelbe Nadeln. Diese Verbindung stellte 1,4,5,8-Tetramethylacridin dar. Ausbeute etwa 15 g, das sind etwa 3%.

$C_{17}H_{17}N$  MG: 235,31 C ber.: 86,77; H ber.: 7,28; N ber.: 5,95;  
C gef.: 86,63; H gef.: 7,28; N gef.: 5,97.

(Schmp. nach A. SENIER u. A. COMPTON 169,5–180,5°\*).

Das 1,4,5,8-Tetramethylacridin wurde nach SENIER und COMPTON aus p-Xylidin und Methylenchlorid über das Dixylylmethylendiamin mit anschließender Kondensation unter Ammoniakabspaltung synthetisiert. Dixylylmethylendiamin: Ausbeute 29,5% d. Th., Schmp. 135–136°. 1,4,5,8-Tetramethylacridin: Nach Vak.-Sublim. Ausb. 17% d. Th., Schmp. 184–185°, Mischschmelzpunkt mit dem am Kontakt erhaltenen: 184–185°.

*Berlin-Adlershof und Wolfen (Krs. Bitterfeld), Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, VEB Farbfabrik Wolfen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1961.