

452. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXVIII. Das Diphenylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 26. October.)

Für die Bestimmung der quantitativen Umsetzung des Diphenylamins mit den α -Bromfettsäureestern war zunächst die Charakterisirung des Diphenylaminbromhydrats erforderlich.

Das bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen resultirende Salz stellt vierseitige Tafeln dar, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen, schon bei etwas niedrigerer Temperatur dissociiren und bald blau werden. In Aether ist der Körper nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

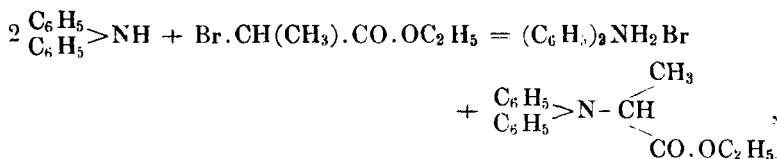
$C_{12}H_{12}NBr$. Ber. C 57.83, H 4.41, Br 30.11.

Gef. „ 57.58, „ 5.26, „ 30.89.

Bei längerem Erhitzen auf $235-245^{\circ}$ verlor das Salz 25 pCt., während bei vollständiger Dissociation 32.2 pCt. Bromwasserstoff hätten entweichen müssen.

Um die nicht in Reaction getretene Base aus dem ätherischen Filtrat des bei den Umsetzungen entstandenen Bromhydrats zu entfernen, wurde stets trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das bereits von A. W. Hofmann¹⁾ beschriebene Diphenylaminchlorhydrat schmilzt bei 180° .

Entsprechend der Gleichung:



wurden:

1. 12 g Base, 6.4 g Ester, $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 110° erhitzt.

Procente der Umsetzung: 0.

Benzylanilin hatte so 29.26 pCt. Umsetzung ergeben.

2. 60 g Base, 32 g Ester, 4 Stunden auf $170-175^{\circ}$. Erhalten: 14.85 g Bromhydrat (Theorie 44.3 g); 36.4 g Chlorhydrat (ber. 48.4 g).

Procente der Umsetzung: 33.5.

3. 135.2 g Base, 72.4 g Ester, 6 Stunden auf $195-200^{\circ}$. Erhalten: 55.8 g Bromhydrat (Theorie 100 g), 78.3 g Chlorhydrat (ber. 72.3 g).

Procente der Umsetzung: 55.8.

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 164.

Zur Isolirung des Verkettungsproductes wurde das ätherische Filtrat des Chlorhydrats im Kohlensäurestrom auf 80° erhitzt und sodann unter Luftdruck der nicht in Reaction getretene Brompropionester grösstentheils abdestillirt.

Ausbeuten:

80—125°:	2.1 g	145—165°:	8.9 g
125—145°:	3.3 »	165—185°:	8.3 »

Der zurückbleibende Rohester (39.4 g) wurde bei 36 mm rectificirt:

I. bis 105°:	2.1 g	V. 210—215°:	8.64 g
II. 105—150°:	2.6 »	VI. 215—260°:	4.52 »
III. 150—200°:	3.5 »	Rückstand:	4.65 »
IV. 200—210°:	12.1 »	Verlust:	1.29 »

Die Rectification der ersten vier Fractionen bei 38 mm Druck ergab folgendes Verhältniss:

bis 207°:	1.15 g	220—224°:	6.2 g
207—211°:	2.9 »	Rückstand:	1.9 »
211—220°:	11.7 »	Verlust:	0.39 »

Demnach ist die Zersetzung bei der Destillation gering. Der Diphenylaminpropionsäureäthylester war als stark fluorescirendes, in der Kälte zähflüssiges Oel vom Sdp. 217° bei 29 mm entstanden.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20.

Gef. » 75.55, » 6.81, » 5.67.

5. 60 g Base, 34 g α -Brombuttersäureäthylester, 4 Stunden auf 170—175°. Erhalten: Bromhydrat a) 3.7 g. b) 3.5 g; Chlorhydrat: a) 66.1 g, b) 59 g (ber. 66.5 bezw. 66.9 g).

Procente der Umsetzung: a) 8.35, b) 7.9.

Nachdem besondere Versuche ergeben hatten, dass bei 120° von allen α -Bromfettsäureestern nur das Propionderivat und auch dieses nur spurenweise in Reaction tritt, wurden, um Vergleichsmaterial zu erhalten, je 33.8 g Diphenylamin mit A 18.1 g Brompropion-, B 19.5 g Brombutter-, C 19.5 g Bromisobutter-, D 20.9 g Bromisovalerian-Säureäthylester 4 Stunden auf 170° erhitzt.

Ausbeuten:

	HBr-Salz		Bromgehalt		HCl-Salz		Chlorgehalt		Procente der Umsetzung
	ber.	gef.	Theorie	gef.	ber.	gef.	Theorie	gef.	
A	25.0	9.0	32.0	32.11	26.26	26.22	17.27	12.84	36.11
B	25.0	1.12	32.0	31.79	39.64	39.20	17.27	16.79	4.45
C	25.0	2.3	32.0	31.80	37.35	43.65	17.27	16.42	9.14
D	25.0	0.76	32.0	31.87	39.85	34.33	17.27	16.55	3.04

Nur das Chlorhydrat bei A war gelbgrün und der Analyse nach verunreinigt, die anderen Salze waren vollständig farblos.

Da sich sub C für Isobuttersäure ein Vorsprung vor B (Normal-Buttersäure) ergeben hatte, wurde noch ein Versuch bei 170—175° angestellt, der dieses Verhältniss bestätigte und zugleich auch die für D (Isovalerianester) ermittelte Zahl.

Ausbeuten:

	HBr-Salz		Bromgehalt		HCl-Salz		Chlorgehalt		Procente der Umsetzung
	ber.	gef.	Theorie	gef.	ber.	gef.	Theorie	gef.	
B	25.0	1.3	32.0	31.11	39.0	38.95	17.27	16.59	5.05
C	25.0	3.83	32.0	32.07	34.82	35.5	17.27	16.46	15.32
D	25.0	1.00	32.0	31.91	39.45	39.7	17.27	17.26	4.0

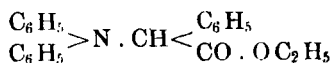
Ich lege auf den Unterschied kein grosses Gewicht, da bei diesen Reactionen der leichter verschmierenden Diphenylaminderivate, wie man sieht, die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche nur eine annähernde ist, wobei geringe Temperaturdifferenzen mitsprechen mögen.

Viel intensiver, als die Bromfettsäureester reagirt der Phenylbromessigsäureäthylester, von dem 6.08 g mit 8.45 g Diphenylamin 4 Stunden a) auf 100°, b) auf 170° erhitzt wurden.

Ausbeuten:

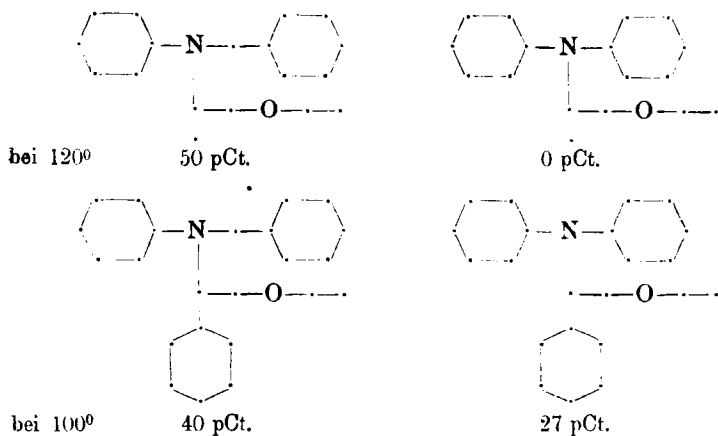
	HBr-Salz		Bromgehalt		Procente der Umsetzung
	Theorie	gef.	Theorie	gef.	
a	6.25	1.7	32.0	32.30	27.05
b	6.25	2.7	32.0	31.16	42.07

Aber auch für die Verkettung



erscheint nach diesen Zahlen das Diphenylamin unter den bisher untersuchten Basen als ungünstig und kommt gleich nach dem Nitroparatoluidin, welches sich nur zu 17 pCt. bei 100° verkettet, während alle übrigen Basen bei 100° dem Phenylbromessigester gegenüber

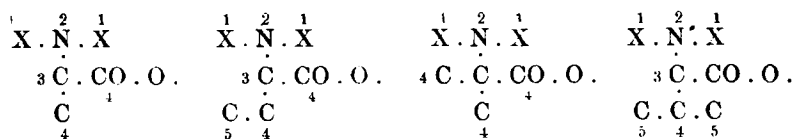
40 und mehr Procent Ausbeute ergeben hatten. Speciell interessant ist der Vergleich mit dem Benzylanilin:



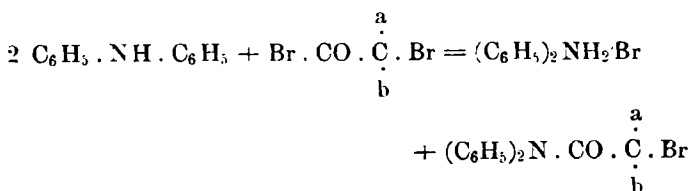
Auch die Vergleichung des Diphenylamins mit dem Anilin giebt ein interessantes Bild. Bei 170 bezw. 180° verkettet sich der

Brom-propionester	mit Anilin	zu 98 pCt.,	Diphenylamin	36 pCt.
» -butterester	»	» 97	»	4—8
» -isobutterester	»	» 88	»	12
» -isovalerianester	»	» 72	»	4

Die Annäherung der im Fettsäureester enthaltenen Alkylgruppen wird demnach durch den zweiten am Stickstoff sitzenden Phenylrest ganz bedeutend erschwert: auch hier scheinen die wohlbekannten »kritischen Positionen 1—5« ihren ungünstigen Einfluss auszuüben:



Die Einwirkung der α-Bromfettsäurebromide auf Diphenylamin vollzieht sich unter starker Wärmeentwicklung normal im Sinne der Gleichung:



Ein Einfluss der für a und b eingeführten Alkyle war bei der Darstellung der folgenden Verbindungen nicht zu bemerken. Die Reactionen verliefen glatt mit normaler Ausbeute. Die Producte krystallisiren sehr gut, die Trennung vom Diphenylaminbromhydrat erfolgt mittels Benzols leicht und nahezu quantitativ. Es wurden dargestellt von Hrn. stud. F. Friedland

α -Brompropionyldiphenylamid, Br. $\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus 33.8 g Base in 200 ccm Benzol, 21 g α -Brompropionylbromid in 100 ccm Benzol.

Die vom Diphenylaminbromhydrat abfiltrirte Lösung gab nach dem Abdestilliren des Benzols Krystalle, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurden. Es resultirten grosse, farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, welche zweierlei Combinationen zeigten: 1. Prisma \propto P. Orthopinakoid \propto P und Basis 0 P; 2. Klinopinakoid \propto P, Hemiorthodoma P \propto , Basis 0 P und Prisma \propto P.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONBr}$. Ber. C 59.21, H 4.60, N 4.60, Br 26.31.
Gef. » 59.20, 59.00, » 4.66, 4.63, » 4.61, 4.82, » 26.41.

Der bei 109° schmelzende Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol, Ligroin, in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, löslich in starkem Alkohol, Aether, heissem Ligroin, leicht löslich in heissem Aether, in kaltem Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Das aus 33.8 g Base und 23 g α -Brombutyrylbromid in analoger Weise wie die vorige Verbindung von Hrn. stud. J. Karnkowski gewonnene α -Brombutyryldiphenylamin, Br. $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, schmilzt bei 85° und bildet aus Alkohol grosse, stark glänzende, messbare Krystalle.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Ber. N 4.40. Gef. N 4.25.

Der Körper stimmt in dem Verhalten zu Lösungsmitteln mit dem zuvor beschriebenen überein.

Das von Hrn. stud. B. Hochfan näher studirte α -Bromisobutyryldiphenylamin, Br. $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, wurde aus Alkohol und aus Chloroform umkrystallisirt. Es stellte grosse, tafelförmige Krystalle dar vom Schmp. 82°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Ber. C 60.38, H 5.03, N 4.40.
Gef. » 61.07, » 5.37, » 4.44.

Das α -Bromisovaleryldiphenylamin, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, wurde von Hrn. Dr. H. Guntrum gewonnen und von einem beigemengten Oel durch Waschen mit kaltem, wasserfreiem Benzol befreit. Die farblosen, vierseitigen Tafeln schmolzen bei 110.5°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONBr}$. Ber. Br. 24.09. Gef. Br. 24.00.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Aceton schon in der Kälte, ferner in heissem Alkohol, Aether, Benzol und namentlich in heissem Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Umsetzungen dieser Verbindungen und ihre Verwendung zu weiteren Verkettungen werde ich später berichten.

453. Wolfgang Brendler und Julius Tafel: Reaktionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 26. October.)

Die Methylketone, z. B. Aceton oder Acetophenon, lassen bekanntlich auffallend leicht eine directe Substitution von Wasserstoff durch Halogen zu. Im Anschluss an die in einer früheren Mittheilung gleichen Titels¹⁾ beschriebenen Beobachtungen, haben wir zu untersuchen unternommen, ob diese Eigenthümlichkeit der Methylketone erhalten bleibt, wenn in das Molekül eine quaternäre Ammoniumsalzgruppe eingeführt wird.

Wir haben als Versuchsobject das Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromid gewählt und die Gelegenheit benutzt, dieses Salz nach einigen anderen Richtungen hin zu untersuchen. Das entsprechende Chlorid, das sogenannte Koprinchlorid, ist von Niemilowicz²⁾ aus Chloraceton und Trimethylamin dargestellt und kurz beschrieben worden. In neuester Zeit hat A. L. C. Furnée³⁾ dieses Chlorid und besonders sein Oxim einer näheren Untersuchung unterworfen. Diese Veröffentlichung veranlasst uns, über die mit dem Bromid erhaltenen Resultate schon heute zu berichten, obgleich sie in einigen Punkten noch der Ergänzung bedürfen⁴⁾.

Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}.$

Wir haben dieses Salz aus Bromaceton und Trimethylamin gewonnen. Das Bromaceton ist von Emmerling und Wagner⁵⁾ beim Durchsaugen von Bromdämpfen durch gekühltes Aceton dargestellt und durch Waschen mit Wasser gereinigt worden. Sie be-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1152. ²⁾ Monatshefte f. Chemie 7, 242.

³⁾ Archiv f. Pharm. 236, 343.

⁴⁾ Die nachstehend beschriebenen Versuche sind im Sommersemester ausgeführt worden.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 204, 28.