

# 435. V. Merz und W. Weith: Ueber die Darstellung von Aminen aus Phenolen und Alkoholen.

(Eingegangen am 21. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben in diesen Berichten XIII, 1300 mitgeteilt, dass  $\beta$ -Naphthol und Chlorzink-Ammoniak beim Erhitzen, unter Bildung von nur wenig primärem aber viel secundärem Naphtylamin, auf einander einwirken.

Auch beim anhaltenden Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol (oder  $\alpha$ -Naphthol) und Ammoniak allein entsteht, wie anderenorts<sup>1)</sup> gefunden worden ist, Naphtylamin — indessen auch so nicht ausschliesslich, sondern mit secundärem Amin vermischt.

Es lag nun nahe zu untersuchen, ob die Bildung von Dinaphtylamin nicht vollständig durch diejenige eines Naphtalids aufgehoben werden kann, was vielleicht so zu erreichen war, dass man auf das  $\beta$ -Naphthol an Stelle des Ammoniaks ein Säureamid oder aber eine Mischung einwirken liess, welche in erster Linie ein solches Amid liefern muss.

Diese Annahme trifft indessen, wie von Hrn. A. Calm ausgeführte Versuche zeigen, nur theilweise zu.

Werden nämlich  $\beta$ -Naphthol und überschüssiges Ammoniumacetat (aus Salmiak und Natriumacetat) 8—10 Stunden auf 270—280° erhitzt, so entsteht sehr viel  $\beta$ -Acetnaphtalid, aber auch freies  $\beta$ -Naphtylamin sowie, obschon spärlich,  $\beta$ -Dinaphtylamin. — Bei Mitaneindung von Eisessig tritt das Dinaphtylamin noch mehr zurück, überdies verschwindet schliesslich beinahe alles freie Monamin und wird dann ausser dem secundären Amin so zu sagen nur  $\beta$ -Acetnaphtalid erhalten.

Chlorzink (evtl. eine Mischung von Zinkacetat und Salmiak) influirt auf die Reaktion in unerwünschter Weise resp. entsteht mehr  $\beta$ -Dinaphtylamin.

Das  $\beta$ -Acetnaphtalid wird auch durch sehr verdünnte, siedende Schwefelsäure oder Salzsäure leicht zersetzt, wesshalb die Ausscheidung des  $\beta$ -Naphtylamins keine Schwierigkeiten macht.

Ausbeute an  $\beta$ -Mononaphtylamin bis über 70 pCt., gleichzeitig an  $\beta$ -Dinaphtylamin gegen 15 pCt. vom Gewicht des angewandten  $\beta$ -Naphthols.

Wir erwähnen noch, dass bei andern Versuchen mit  $\beta$ -Naphthol nicht Ammoniumacetat, sondern Acetamid entweder allein oder zusammen mit Essigsäure angewandt worden ist, aber die Ergebnisse blieben nahezu gleich.

<sup>1)</sup> Patent der badischen Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. S. u. a. diese Berichte XI, 1589.

Ueberdies hat sich gezeigt, dass beim Erhitzen einer Mischung des  $\beta$ -Acetnaphtalids mit  $\beta$ -Naphtol ebenfalls  $\beta$ -Dinaphtylamin, obschon nur in sehr geringer Menge, und daneben freie Essigsäure entsteht.

Das  $\alpha$ -Naphtol reagiert mit dem Ammoniumacetat allein oder mit einer Mischung von Acetat und Eisessig zwar ähnlich wie das  $\beta$ -Isomere, aber doch nicht ganz so vollständig. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Naphtylamin ist daher etwas geringer.

Weitere Versuche, welche wir Hrn. G. Benz verdanken, ergeben, dass auch beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol mit reichlich überschüssigem und zwar noch wasserhaltigem Chlorcalcium-Ammoniak (etwa die vierfache Menge) während 8—10 Stunden auf 260—280° sehr viel primäres und nur wenig secundäres Naphtylamin entsteht. Durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die Reaktionsmasse geht das  $\beta$ -Mononaphtylamin rasch über und ist es meistens ohne weiteres nahezu rein. Doch scheint die Ausbeute an primärem Amin, wenn die sonst sehr fördernde Destillation unterbleibt, um etwas grösser auszufallen.

Erhalten:  $\beta$ -Mononaphtylamin 70—75,  $\beta$ -Dinaphtylamin 12—15 pCt. vom Gewicht des benutzten  $\beta$ -Naphtols.

Bei Anwendung von wasserfreiem Chlorcalcium-Ammoniak bildet sich mehr secundäres Amin. Der letztere Körper entsteht auch direct aus dem primären Amin, wenn es nur allein mit Chlorcalcium, mehrere Stunden lang, auf 260—280° erhitzt wird.

Beiläufig sei hier erwähnt, dass man das  $\beta$ -Dinaphtylamin durch Erhitzen einer Mischung von  $\beta$ -Naphtol und Chlorzink-Ammoniak während 8 oder 10 Stunden auf 280—300° in beliebiger Menge darstellen kann. Häufig ist alles  $\beta$ -Naphtol verschwunden. Das Produkt der Reaktion besteht, abgesehen von etwas primärem Amin sowie färbender Substanz, nur aus  $\beta$ -Dinaphtylamin, welches sich sehr leicht reinigen lässt.

Auch das  $\alpha$ -Naphtol geht beim Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak sehr reichlich in primäres, mit Chlorzink-Ammoniak in secundäres Amin über. Leider gelingt die Reindarstellung des letztern nur schwierig.

Hr. E. Friedländer hat das Verhalten sowohl des  $\alpha$ - wie des  $\beta$ -Naphtols zu Chlorcalcium-Anilin und Chlorcalcium-*p*-Toluidin bei höherer Temperatur (260—280°) untersucht.

Das  $\alpha$ -Naphtol lieferte die schon in anderer Weise dargestellten Verbindungen Phenyl- $\alpha$ -Naphtylamin, sowie *p*-Tolyl- $\alpha$ -Naphtylamin. Mittelmässige Ausbeute. Dagegen wurde nahezu die theoretische Menge an Phenyl-, sowie an *p*-Tolyl- $\beta$ -Naphtylamin erhalten.

Das letztere, welches noch nicht beschrieben worden ist, bildet einen festen, krystallinischen Körper, wird von kaltem Alkohol, Ligroin u. s. w. nur mässig, dagegegen von den heissen Flüssigkeiten

leicht gelöst und schiesst daraus beim Erkalten in weissen, lebhaft glänzenden Blättchen an. Schmp. 102—103°. Bei hoher Temperatur geht das *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin so gut wie unverändert über.

Wie vorläufige Versuche des Hrn. Dr. Walder zeigen, wird auch das  $\beta$ -Dinaphtol<sup>1)</sup> durch Chlorzink-Anilin in Reaktion gezogen — aber schwieriger wie das uncondensirte Naphtol, und es entstehen krystallisirte Produkte.

Beim Erhitzen von Phenol mit Anilin-Chlorzink auf 250—260° entsteht, wie s. Z. (l. c.) angegeben worden ist, in erheblicher Menge Diphenylamin.

Hr. C. Buch hat bei nahezu derselben Temperatur auf Phenol Chlorzink-*p*-Toluidin und anderseits auf *p*-Kresol Chlorzink-Anilin einwirken lassen. Beide Mischungen lieferten das zuerst von Hofmann beschriebene Phenyl-*p*-Tolylamin. Schmelzpunkt zu 87° sowie alle andern Eigenschaften gleich.

Das Phenyl-*p*-Tolylamin ist ausserdem durch Erhitzen einer Mischung von *p*-Kresol, Anilin und dreifach Chlorantimon erhalten worden. Dabei hatte sich auch Diphenylamin gebildet, was, da die Antimonverbindung partiell reducirt worden war, nicht überraschen kann.

Durch Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf *p*-Kresol bei circa 300°, erhielt Hr. Buch *p*-Toluidin (Schmp. 45°; derjenige der Acetylverbindung 147°) und zudem einen Körper, welcher erst bei 165° schmilzt und möglicher Weise ein Tritolylamin ist.

Die gleiche Substanz entstand auch beim Erhitzen von *p*-Kresol mit Chlorzink-*p*-Toluidin.

Weitere Versuche mit Resorcin und Amylalkohol hat auf unsere Veranlassung Hr. Calm ausgeführt.

Das Resorcin geht durch Chlorcalcium-Anilin bei 260—280° glatt über in das *m*-Oxydiphenylamin: 
$$\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$$

Behandelt man das Produkt der Reaktion mit überhitztem Wasserdampf, so destillirt die Oxyverbindung als ein noch röthliches Oel über; sie erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche sich in verschiedener Weise, u. a. durch Umkrystallisiren aus vielem heissen Wasser rein erhalten lässt.

<sup>1)</sup> Dieser Körper, dessen zuerst Dianin (diese Berichte VI, 1252) gedenkt, lässt sich durch Erhitzen des  $\beta$ -Naphtols mit Eisenchlorid speciell in ätherischer Lösung relativ leicht erhalten.

Die am  $\beta$ -Dinaphtol beobachteten Eigenschaften stimmen zu den Angaben von Dianin. Schmp. 217°.

Durch Zinkstaub wird das  $\beta$ -Dinaphtol zu  $\alpha$ -Dinaphtol (Schmp. 154°) reducirt, wornach es ein zweifach hydroxylirtes  $\alpha$ -Dinaphtol sein muss. Seine ausführliche Untersuchung ist im Gange.

Das *m*-Oxydiphenylamin bildet weisse Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 81.5—82° und versiedet bei hoher Temperatur nahezu unverändert. Es hat noch die Eigenschaften eines Phenols, es geht mit Kalium, Natrium, Baryum u. s. w. wohl krystallisirende Verbindungen ein.

Wird das *m*-Oxydiphenylamin dampfförmig über erhitzten Zinkstaub geleitet, so entsteht viel Diphenylamin.

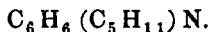
Beim Erhitzen des Resorcins mit Chlorzink-Anilin scheinen beide Hydroxylgruppen substituirt zu werden. Doch entsteht auch viel harzige Substanz und ist daher eine genügende Reinigung des Hauptproduktes noch nicht gelungen.

Zum Schluss erwähnen wir einiger Versuche mit dem gewöhnlichen Amylalkohol (optisch aktiver plus inaktiver Alkohol).

Durch Chlorcalcium-Anilin wird dieser Körper auch bei 280° noch kaum verändert, während Chlorzink-Anilin heftig einwirkt.

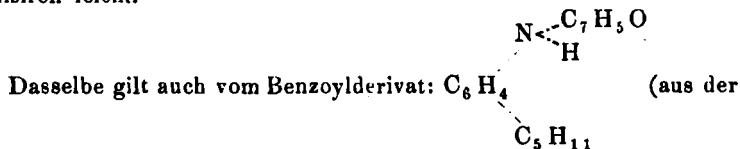
Die erhaltene Masse wurde unter Anwendung von überschüssiger Natronlauge, Ausschütteln mit Aether u. s. w. verarbeitet. Dabei ergab sich sehr viel basisches Oel, welches innerhalb eines grösseren Temperaturintervalles zum Theil erst oberhalb 300° versiedete, aber die Hauptmenge ging um 260° über.

Ihre Analyse führte zur Formel eines amylierten Anilins:



Da dieser Körper die Pseudocyanürreaktion liefert, so muss er ein primäres Amin sein.

Das primäre Amin, also ein Amidoamylbenzol, bildet ein schwer lösliches Sulfat und Platinchloriddoppelsalz; beide Verbindungen krystallisiren leicht.



Base mit Chlorbenzoyl), welches aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen anschießt. Schmelzp. 146—149°.

Bekanntlich hat Hofmann<sup>1)</sup> gezeigt, dass das Amylanilin in ein isomeres primäres Amin übergeführt werden kann. Dieses Amin und das vorhin erwähnte Amidoamylbenzol zeigen manche Uebereinstimmung, aber ihre Identität steht doch nicht fest und soll noch genauer ermittelt werden.

Wird eine Mischung von Anilin (starker Ueberschuss) und Phosphorsäureanhydrid<sup>2)</sup> mit Amylalkohol versetzt, dann auf circa 250°

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 529.

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich werden auch andere Säureanhydride und vielleicht die zustehenden Säuren sich anwenden lassen.

erhitzt, so entsteht in sehr grossen Mengen ein Körper, welcher, nach der Zusammensetzung sowie den Eigenschaften, das gewöhnliche Amylanilin sein muss.

Das schon fertig gebildete Amylanilin (aus Salzsäure-Anilin und Amylalkohol) ging durch ein mehrstündiges Erhitzen mit Chlorzink nicht oder wenigstens noch nicht fassbar in primäres Amin über.

Dadurch wird auch sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Amido-amylobenzol aus dem Amylalkohol und Chlorzink-Anilin nicht erst in zweiter Linie aus zuvor gebildetem Amylanilin, sondern unmittelbar entsteht — d. h. so, dass Wasserstoff am Kohlenstoff des Anilins direkt durch Amyl ersetzt wird.

Der Amylalkohol reagiert ebenfalls mit dem Chlorzink-Ammoniak. (Intensive Reaktion bei der Pseudocyanürprobe.).

Ähnlich wie der Amylalkohol verhalten sich wahrscheinlich gleichfalls andere Alkohole, vielleicht sogar die Dialkyloxyde; überdies sollen bei den einschlägigen Versuchen auch die sekundären und tertiären Amine mit in Betracht gezogen werden.

Wir haben die hier gemachten Mittheilungen, trotz ihrer Unvollständigkeit, nicht länger zurückhalten wollen, weil die Untersuchung über den unmittelbaren Ersatz des Sauerstoffs in Phenolen und Alkoholen (sowie Dialkyloxyden) durch stickstoffhaltige Radikale voraussichtlich noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird und wir dieses Gebiet uns weiter vorzubehalten wünschen.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1881.

### 436. Oscar Jacobsen: Ueber die Metatoluylsäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Absicht, die bisher nicht bekannte symmetrische Oxytoluylsäure zu gewinnen, wurde ich in die Lage gebracht, mir völlig reine Metatoluylsäure verschaffen zu müssen, und da diese reine Säure bisher in grösserer Menge nicht dargestellt wurde, habe ich sie mit einigen ihrer näheren Derivate einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, deren Resultate ich hier zusammenstelle.

Mehr oder minder reine Metatoluylsäure, oder Säuren, die wenigstens für solche gehalten wurden, sind bereits nach folgenden Methoden gewonnen worden: