

453. F. Kaufler und H. Borel:

Über Ringschlüsse bei Derivaten des Diphenyls, Diphenylmethans und Diphenyläthans.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

1. Diphenylderivate.

Von der Erwägung ausgehend, daß in der Diphenylreihe die Methoxyderivate durchweg löslicher sind als ihre Stammsubstanzen, haben wir versucht, cyclische Derivate aus Dianisidin darzustellen.

Das technische Dianisidin wurde durch Krystallisation aus Benzol gereinigt.

Kondensation mit Phthalsäure.

5 g Dianisidin und 3 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 600 ccm Wasser 14—16 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das abfiltrierte Produkt je zweimal mit heißer verdünnter Salzsäure und Ammoniak behandelt und mit heißem Wasser gewaschen. Zur Analyse wurde zweimal aus siedendem Amylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 216—217°.

0.2590 g Sbst.: 18.3 ccm N (16°, 733 mm). — 0.1661 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 733 mm).

0.1835 g Sbst. ergaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.2400 g AgJ.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol: $K = 51$

27.51 g Nitrobenzol, 0.1613 g Sbst., $A(1 + 0.058)^{1)} = 0.076$.

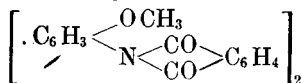
$C_{22}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 7.49, OCH_3 16.58, M 374.

Gef. » 7.94, 7.57, » 17.22, » 398.

Es liegt somit das cyclische Phthalyldianisidin vor. Die Substanz ist in Säuren und Basen unlöslich, in Nitrobenzol, Dimethylanilin, Chloroform und Amylalkohol löslich.

Zum Vergleiche wurde das Diphthalyldianisidin nach demselben Verfahren dargestellt, das beim Benzidin zum Diphthalylbenzidin führt ²⁾.

2 g Dianisidin und 2.5 g Phthalsäureanhydrid werden 2—3 Stunden auf 200—250° erhitzt und das Rohprodukt mit Alkohol ausgekocht und aus Nitrobenzol krystallisiert. Es bildet gelbe Krystalle, die über 330° schmelzen. Die Analyse stimmt auf das Diphthalyldianisidin,



¹⁾ Vergl. Ostwald-Luther, Physikochem. Meßmethoden.

²⁾ Bandrowsky, diese Berichte **17**, 1181 [1884]; Gabriel, diese Berichte **11**, 2262 [1878].

0.2356 g Sbst.: 0.6133 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.4174 g Sbst.: 22.0 ccm N (18°, 720 mm).

C₃₀H₂₀O₄N₂. Ber. C 71.43, H 3.97, N 5.55.

Gef. » 71.00, » 4.14, » 5.75.

Kondensation mit Schwefelkohlenstoff.

Der hierbei entstehende Körper ist bereits von Starke ¹⁾ dargestellt worden, der ihn als unlösliche Substanz beschreibt. Wir können die Angaben Starkes im wesentlichen bestätigen, jedoch fanden wir, daß der Körper in Nitrobenzol leicht löslich ist, wodurch die Molekulargewichtsbestimmung ermöglicht wurde.

8 g Dianisidin, 8 g Schwefelkohlenstoff und 2 g Kalilauge wurden in 100 g Alkohol 10—12 Stunden gekocht und das ausgefallene Produkt durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol gereinigt.

0.1731 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 726.5 mm).

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol: K = 51.0.

Nitrobenzol	Substanz	Δ (1 + 0.058)
26.74	0.1254	0.076
—	0.2479	0.151

C₁₅H₁₄O₂N₂S. Ber. N 9.79, M 284.

Gef. » 9.86, » 317, 316.

Es liegt also der cyclische Dianisidinthioharnstoff vor, in dem die *p*-ständigen Aminogruppen durch den CS-Rest verbunden sind.

2. Diphenylmethanderivate.

Das *p,p*-Diaminodiphenylmethan wurde entsprechend den Angaben des D. R.-P. 53937 hergestellt.

50 g Anhydroformaldehydanilin, 70 g Anilinchlorhydrat und 150 g Anilin wurden unter Rühren 15 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf das überschüssige Anilin übergetrieben; der Rückstand erstarrt allmählich; die beste Reinigung ist die Vakuumdestillation; Sdp. bei 15 mm Druck 249—253°. Ausbeute 80 g.

Kondensation mit Phthalsäure.

Wird *p,p*-Diaminodiphenylmethan entsprechend dem beim Dianisidin beschriebenen Verfahren mit Phthalsäureanhydrid und Wasser gekocht, so scheidet sich im Verlaufe von 10—12 Stunden ein Pulver aus, das in Säuren und Basen sowie in Äther und Alkohol unlöslich ist. Zur Reinigung wird aus Nitrobenzol krystallisiert, woraus gelbliche Blättchen vom Schmp. 324° erhalten werden.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 59 [2], 167 [1899].

0.1650 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 718.3 mm). — 0.8827 g Sbst.: 3.87 ccm n -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{26}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 6.11. Gef. N 6.16, 6.16.

Die Substanz ist somit das Diphthalyldiaminodiphenylmethan. Dasselbe Produkt entsteht beim Erhitzen von Diaminodiphenylmethan mit Phthalsäureester im Einschmelzrohr.

Kondensation mit Schwefelkohlenstoff.

5 g Diaminodiphenylmethan und 2 g Schwefelkohlenstoff wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und unter gelegentlichem Zufügen einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler 18—20 Stunden erhitzt. Allmählich scheidet sich ein unlöslicher Körper ab, der mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht wird (Ausbeute 5.7 g). Zur Reinigung wurde in heißem Dimethylanilin gelöst, aus dem gelbgraue Körner erhalten wurden, die unter Schwärzung bei etwa 205° schmelzen.

0.2769 g Sbst.: 0.7085 g CO_2 , 0.1376 g H_2O . — 0.0945 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 724 mm). — 0.2159 g Sbst.: 0.2034 g $BaSO_4$.

Molekulargewichtsbestimmung in Dimethylanilin: $K = 48.4$ ¹⁾.

Dimethylanilin	Substanz	Δ
23.37	0.3024	0.225
23.37	0.4774	0.356

$C_{14}H_{12}N_2S$ Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66, S 13.33, M 240.

Gef. » 69.78, » 5.44, » 11.64, » 12.93, » 281, 280.

Die Substanz ist in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin löslich, in den üblichen Lösungsmitteln und in Alkalien unlöslich. Ihre Unlöslichkeit in Säuren ist ein weiterer Beweis für ihre Formulierung als cyclischer Diphenylmethanthioharnstoff, denn ein durch Reaktion einer Aminogruppe mit Schwefelkohlenstoff entstehendes Isothiocyanat müßte noch eine freie Aminogruppe enthalten.

3. Diphenyläthanderivate.

Das *p,p*-Diaminodiphenyläthan wird am besten auf folgendem Wege dargestellt. *p*-Nitrobenzylchlorid wird nach Roser²⁾ durch alkalisches Zinnoxidul in das *p,p*-Dinitrodiphenyläthan (Schmp. 179°) übergeführt und dieses mit Zinn und Salzsäure zum Diamin vom Schmp. 134—135° reduziert. Ausbeute 65%.

Kondensation mit Phthalsäureanhydrid.

2 g Diaminodiphenyläthan wurden mit 1.5 g Phthalsäureanhydrid und 300 ccm Wasser zwei Tage gekocht, filtriert, mit verdünnter

¹⁾ Vergl. die folgende Arbeit von Kaufler und Karrer.

²⁾ Ann. d. Chem. 238, 365 [1887].

warmer Salzsäure und Ammoniak gewaschen und aus Nitrobenzol, sodann aus Benzoesäureester krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt über 330°.

0.1315 g Sbst.: 0.3677 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 5.9 ccm N (20°, 726.4 mm).

C₃₀H₂₀O₄N₂. Ber. C 76.17, H 4.24, N 5.93.

Gef. » 76.25, » 4.24, » 6.31.

Die Substanz ist in Anisol, Nitrobenzol, Dimethylanilin, Benzoesäureester löslich, in den üblichen Lösungsmitteln, in Säuren und Alkalien unlöslich. Es liegt somit das Diphthalylldiaminodiphenyläthan, $\left[\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CQ} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2$, vor.

Dasselbe Produkt entsteht beim Zusammenschmelzen der berechneten Menge von Diaminodiphenyläthan mit Phthalsäureanhydrid bei 250°.

Kondensation mit Schwefelkohlenstoff.

p,p-Diaminodiphenyläthan wurde in gleicher Weise wie beim Diphenylmethanderivat beschrieben, drei Tage mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gekocht. Die Ausbeute an Kondensationsprodukt ist sehr gut. Zur Reinigung wurde aus Chinolin mit Alkohol gefällt, bis der konstante Schmp. 272—273° erreicht wurde.

0.1363 g Sbst.: 0.3545 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1005 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 725 mm). — 0.1350 g Sbst.: 0.1210 g BaSO₄.

Molekulargewichtsbestimmung in Chinolin: K = 58.4.

Chinolin	Substanz	Δ (1+0.054)	M
20.78	0.1814	0.184	280.4
20.78	0.3207	0.325	280.5
24.25	0.1496	0.171	213
24.25	0.2738	0.289	231

C₁₅H₁₄N₂S. Ber. C 70.86, H 5.51, N 11.03, S 12.60, M 254

Gef. » 70.92, » 5.55, » 10.78, » 12.31, » 251 (im Mittel).

Die Substanz ist in Nitrobenzol und Pyridin wenig löslich, leicht in Chinolin; in Säuren ist sie unlöslich. Nach den Analysenbefunden und ihren Eigenschaften kommt ihr also die Formel eines cyclischen Diphenyläthanthioharnstoffes zu.

Analoge Ringschlußversuche wurden mit *p,p*-Diaminostilben und mit 2.7-Diaminophenanthrenchinon angestellt. Die entstehenden Produkte konnten jedoch wegen ihrer Unlöslichkeit nicht gereinigt werden, und noch weniger war es möglich, ihr Molekulargewicht zu bestimmen¹⁾.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

¹⁾ Die Analysen der Reaktionsprodukte finden sich in der Dissertation von H. Borel. Zürich 1907.