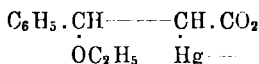


Auch in der Reaktionsfähigkeit der Acetatgruppe bestehen dem Methyl-derivat gegenüber keinerlei Unterschiede. Das Chlorid, welches bei 114° schmilzt, und ebenfalls in Nadeln krystallisiert, ergab bei der Analyse einen Quecksilbergehalt von 45.29% gegenüber 45.19% der Theorie. Ebenso wenig sind für die Verseifung, welche zu einem inneren Anhydrid der Formel



führt, irgend welche Schwierigkeiten gegeben.

Zurzeit sind wir damit beschäftigt, zu untersuchen, ob in den beschriebenen Verbindungen eine Substitution des Quecksilbers durch andere einwertige Radikale möglich ist, und inwieweit bei einer derartigen Reaktion die benachbarte Oxalkylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird. Es soll dann weiter untersucht werden, wie weit die an der Reaktion teilnehmenden Alkohole durch andere ein- und mehrwertige Alkohole bezw. Phenole ersetzbar sind, und ob die Reaktion analogen Verlauf nimmt, wenn sich die Doppelbindung an einer der Carboxylgruppe ferner gelegenen Stelle befindet, wie dies beispielsweise für Vinyl- und Allyl-fettsäureester oder für die Derivate der höheren ungesättigten Fettsäuren zutrifft.

111. Heinrich Wieland und Ernst Wecker:

Farbige Additionsprodukte aromatischer Amine. Ein Beitrag zur Frage nach dem Mechanismus der Benzolkern-Substitution. (VII¹⁾).

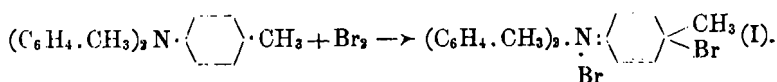
[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar 1910.)

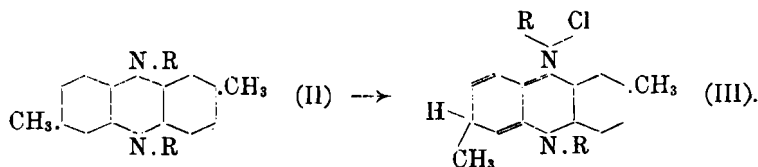
Gelegentlich der Untersuchung der Tetraarylhydrazine wurde vor etwa zwei Jahren festgestellt, daß ebenso wie die Verbindungen dieser Körperklasse auch die tertiären Amine imstande sind, sich mit Brom und mit Metalloidschloriden, z. B. SbCl_3 , zu tieffarbigen, unbeständigen Additionsprodukten zu vereinigen. So zeigte Triphenylamin durch eine intensiv auftretende Grünfärbung an, daß der Bromierung im Kern eine labile Addition vorhergeht. Beim *p*-Tritolylamin konnte das primäre dunkelblaue Produkt in krystallisierter, wenn auch nicht analysierbarer Form, für kurze Zeit wenigstens isoliert werden. Zur

¹⁾ Die Abhandlung schließt sich den Untersuchungen über aromatische Hydrazine und Amine an, namentlich der dritten, (diese Berichte 40, 4260 [1907]).

Erklärung der Konstitution dieser salzartigen Additionsverbindungen wurde die Umwandlung eines Benzolkerns in die chinoide Form als wahrscheinlich angenommen, entsprechend der Chinolimonium-Struktur I:



Eine Stütze für diese Auffassung der neuen farbigen Stickstoffsalze brachte ein Jahr später¹⁾ die Entdeckung der Perazine (II) und ihrer tieffarbigen, beständigen Neutralsalze (III):



Hier führten Bildung und Eigenschaften unabweisbar zur gegebenen Formulierung. — Bei dem Interesse, das die erwähnten Vorgänge für das Problem der Benzolkern-Substitution darbieten, haben wir es uns zuerst zur Aufgabe gemacht, in der Reihe der Triarylamine jene tieffarbigen Zwischenprodukte zu fassen und ihren Übergang in die im Kern bromierten Amine genau zu untersuchen. Beim Triphenylamin gelang dies nicht, dagegen ließ sich das blaue Bromid des *p*-Tritolylamins auf indirektem Weg analysieren, mit dem Resultat, daß darin drei Atome Brom angelagert sind; dem dritten Brom dürfte der Charakter eines Perbrom-Atoms zukommen. Die Selbstzersetzung der isolierten Substanz, die in Chloroformlösung äußerst rasch vor sich geht, führt entgegen den Schlüssen, die aus einer vorläufigen Brombestimmung gezogen worden waren, zu einem dreifach bromierten Tritolylamin; daneben wird die äquimolekulare Menge *p*-Tritolylamin zurückgebildet:



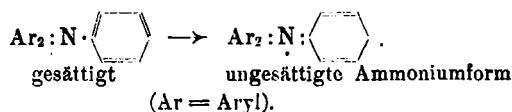
Ganz entsprechende Verhältnisse ergaben sich beim *p*-Trianisylamin, mit dem wichtigen Unterschied allerdings, daß hier das primäre, dunkelblaue Additionsprodukt, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_3 \text{N} \cdot \text{Br}_3$, eine höchst beständige, festgefügte Verbindung darstellt. In Chloroform gelöst, verwandelt sie sich erst nach einigen Tagen unter Bromwasserstoff-Entwicklung in Tribrom-trianisylamin und freies Trianisylamin. Dieser Verlauf der Kernsubstitution, bei dem also die Hälfte der Muttersubstanz zurückgebildet wird, ist auffallend, namentlich im Zusammenhang

¹⁾ Diese Berichte 41, 3483 [1908].

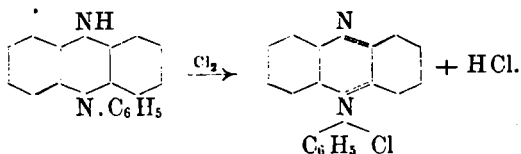
mit der Beobachtung, daß auch bei Anwendung von nur zwei Atomen Brom das tribromierte Amin entsteht. Man hat es demnach bei derartigen Substitutionen nicht mit einer progressiv verlaufenden Einwirkung des Broms zu tun, sondern mit dem Effekt einer sofort in den geschilderten Verhältnissen einsetzenden Addition. Die gleichen Erscheinungen werden im Folgenden noch weiter zur Sprache kommen.

Theoretisches.

Der mit drei starren Benzolresten verbundene Stickstoff besitzt keine freie Affinität mehr; er zeigt sich im allgemeinen unfähig, Addenden irgend welcher Art aufzunehmen und Salze zu bilden. Wenn er also bei irgend einer Reaktion zum Angriffspunkt dienen soll, so wird dies nur möglich sein unter Verschiebung der ursprünglichen Bindungsverhältnisse, und zwar in der Richtung, daß dabei geringere Ansprüche an die Bindungskraft des Stickstoffs als im ursprünglichen System gestellt werden, daß er einen gewissen Betrag freier Affinitätsenergie gewinnt. In diesem Sinne scheint der Übergang von einem Benzolkern in den chinoiden Zustand, die semicyclische Haftung des Stickstoffs, die Voraussetzung für die Entstehung der Ammoniumform zu bilden:



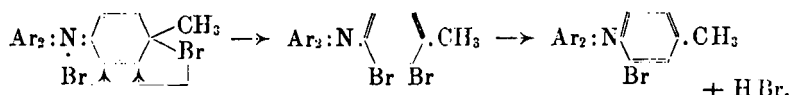
Ähnliche Verhältnisse kennen wir bei den Phenazoniumsalzen, wo der triarylierte Stickstoff auch erst durch Entstehung der chinoiden Form (unter Addition an die beiden N-Atome) an der Salzbildung teilnehmen kann:



Außerdem gehört hierher das charakteristische Beispiel der oben herangezogenen Perazine, die, an und für sich neutrale Substanzen, vermöge der gleichen Umformung in die Salze starker Basen übergehen können.

Auch für den sekundären Prozeß der Kern-Substitution besitzt nach unserer Meinung die Bildung der chinoiden Salze hohe Bedeutung. Wir sind gewöhnt, jenen Vorgang als das Produkt aus einer vorhergehenden Addition an eine Doppelbindung und nachfolgender Abspaltung aufzufassen. Im allgemeinen wird die primäre Addition

um so leichter erfolgen können, je mehr sich der Charakter der Doppelbindung dem einer Äthylen-Doppelbindung nähert. Da nun bekanntermaßen bei der Umwandlung eines benzoiden in einen chinoiden Kern die Natur der Doppelbindungen in dieser Richtung verändert wird, so wird man in der Fähigkeit der tertiären aromatischen Amine, die hier behandelten labilen, chinoiden Anlagerungsprodukte zu bilden, das dynamische Moment für die Reaktion der Substitution erblicken dürfen; das am chinoiden System primär addierte Brom wird intramolekular an die reaktionsfähige Doppelbindung angelagert werden, etwa nach folgendem Prinzip¹⁾:



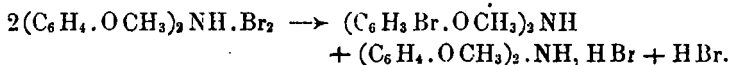
Ob sich auf dem Boden derartiger Vorstellungen ein umfassendes Verständnis für die Substitution des Benzolkerns finden lassen wird, soll die Fortsetzung der Untersuchung dartun.

Die sekundären aromatischen Amine.

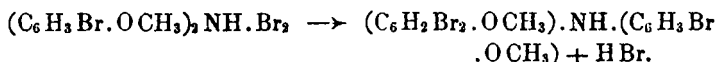
Die Versuche, das Wesen der Brom-Substitution im Benzolkern aufzuklären, gaben, auf die sekundären Amine übertragen, insofern ein abweichendes Resultat, als beim Diphenylamin und *p*-Ditolylamin keine primäre Farbäußerung zu konstatieren war. Dies ist entweder so zu deuten, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung eine so große ist, daß die erste Phase der subjektiven Wahrnehmung entgeht, oder aber in der Weise, daß der (basische, d. h. ungesättigte) Stickstoff allein die Aufnahme des Broms vermittelt. Die bei den tertiären Aminen gefundenen Erscheinungen treten aber wieder auf, wenn einer oder beide Benzolkerne in *para*-Stellung durch Methoxyl substituiert sind. So kann man bei der Einwirkung von Brom auf *p*-Methoxydiphenylamin deutlich ein rasch veränderliches, blaugrünes Additionsprodukt beobachten. Es ist nicht zu fassen, enthält aber wahrscheinlich drei Atome Brom angelagert, da auch bei Anwendung einer ungenügenden Menge Brom ein tribromiertes Amin aus seiner Zersetzung hervorgeht. Wesentlich günstiger für die Isolierung des farbigen Bromids liegen die Verhältnisse beim *p*-Dianisylamin. Hier war es unter bestimmten Bedingungen möglich, aus ätherischer

¹⁾ Der Grundgedanke dieser Vorstellung wird nicht alteriert durch die Tatsache, daß in den hier geschilderten Fällen meist mehrfache Substitution stattfindet. Eine genauere Formulierung der Vorgänge wird erst möglich sein, wenn die sehr schwierige Frage nach der Verteilung der eingetretenen Atome gelöst ist.

Lösung ein blaugrünes Dibromid zu isolieren, an dem die rapid verlaufende Kernbromierung in Chloroformlösung sehr anschaulich verfolgt werden konnte. Sie führt zu Dibrom-dianisylamin, während gleichzeitig Bromwasserstoff und bromwasserstoffsaurer Dianisylamin entstehen:



Dibromdianisylamin, das keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, vermag nun weiter zwei Atome Brom zu einem zweiten, grünen, weit beständigeren Bromid anzulagern, das in Chloroformlösung mit viel geringerer Geschwindigkeit als das erste sich zersetzt. Die Zersetzung geht hier nach zwei Richtungen vor sich. Einmal entstehen aus zwei Molekülen 1 Mol. Tetrabromdianisylamin, 1 Mol. Dibromdianisylamin und 2 Mol. Bromwasserstoff, entsprechend dem Verlauf der bisher besprochenen Kernsubstitutionen. Außerdem aber findet auch einfache, intramolekulare Bromierung statt, wie sie bei der oben aufgestellten Theorie als Grundprinzip benutzt wurde. Es entsteht, und zwar als Hauptprodukt, Tribrom-dianisylamin, nach der Gleichung:



Wir haben somit im Dianisylamin, das auch mit Antimonpentachlorid ein (beständiges) schön krystallisiertes blaues Additionsprodukt gibt, ein charakteristisches Beispiel für den Vorgang der mit Farbenerscheinung verbundenen Addition; die in mehrere Phasen verlaufende sekundäre Reaktion der Substitution verläuft hier besonders klar und durchsichtig. Über die Konstitution der farbigen Additionsprodukte wird noch in der nächsten Abhandlung zu sprechen sein.

Experimenteller Teil.

p-Tritolylamin und Brom.

2 g *p*-Tritolylamin werden, in 15 ccm Benzol und 5 ccm Gasolin gelöst, bei -15° mit einer Benzollösung von 1.7 g Brom (= 3 At.) tropfenweise versetzt. Die beim Reiben in dunkelblauen, glänzenden Schuppen auskrystallisierende Additionsverbindung wird möglichst rasch abgesaugt, mit kaltem Benzol-Gasolin gewaschen und direkt für die folgenden Versuche verwendet. Sie läßt sich auch nicht kurze Zeit unverändert aufbewahren, entwickelt vielmehr schon nach raschem Trocknen im Vakuum an der Luft Bromwasserstoff-Nebel. Eine direkte Analyse war deshalb nicht möglich. Um dennoch die Menge des aufgenommenen Broms quantitativ zu bestimmen, haben wir etwa die Hälfte

der abgesaugten Substanz möglichst rasch in die stark gekühlte Suspension von 2 g Zinkstaub in 8 ccm Alkohol, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren, eingetragen. Die beim Schütteln alsbald entfärbte Lösung wurde hierauf mit Wasser versetzt, die organische Substanz so vollständig als möglich in Äther aufgenommen und der Bromgehalt der wäßrigen Lösung bestimmt. Dabei wurden neben 0.700 g Tritolylamin 0.599 g Brom (1.4077 g AgBr) gefunden, während dieser Brommenge 0.7163 g Tritolylamin entsprechen würden bei der Zusammensetzung $(C_7H_7)_3N.Br_3$ für das blaue Bromid. In Anbetracht der nicht sehr genauen Methode erscheint die Übereinstimmung genügend. Das zurückgewonnene Tritolylamin war schwach bromhaltig, ein Zeichen, daß in geringem Maße schon Brom-Substitution stattgefunden hatte. Bei einem zweiten Versuche kamen auf 0.1524 g Brom 0.1702 g Tritolylamin (ber. 0.1822 g).

Die Bromierung im Kern. Ein in der geschilderten Weise dargestelltes Präparat des blauen Bromids wurde in ca. 25 ccm Chloroform gelöst. Die äußerst intensiv dunkelblaue Lösung entwickelte schon nach kurzer Zeit Bromwasserstoff, die Farbe schlug nach Grün um. Nach einigen Stunden wurde die nur mehr schwach grüne Lösung verdunstet und der krystallisierte Rückstand in Tribromtritolylamin und Tritolylamin zerlegt. Zu diesem Zweck wurde viermal mit wenig Gasolin ausgekocht und so das *p*-Tritolylamin weggenommen. Das Ungelöste gab, zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, reines Tribrom-*p*-tritolylamin vom scharfen Schmp. 190°).

Große, stark lichtbrechende Tafeln, schwer löslich in Alkohol, Gasolin, ziemlich leicht in Äther, heißem Gasolin und Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform.

0.1472 g Sbst.: 0.1582 AgBr.

$C_{21}H_{18}NBr_3$. Ber. Br 45.80. Gef. Br 45.73.

Die Gasolinlösung enthielt Tritolylamin neben mitgelöstem Tribromtritolylamin. Eine Trennung durch Krystallisation war nicht ausführbar. Deshalb wurde das Tritolylamin aus der Benzollösung in Form seines schön krystallisierten Additionsproduktes mit Antimonpentachlorid¹⁾ (Schmp. 115°) abgeschieden, und dieses durch Zinkstaub und Alkohol wieder zerlegt. Durch Krystallisation aus Eisessig wurde das Tritolylamin in sehr reinem Zustand, in großen farblosen Tafeln wieder gewonnen. Schmp. 117°. Es konnten so etwa 75% von der erwarteten Menge isoliert werden.

¹⁾ Das vorläufig als Dibrom-*p*-tritolylamin beschriebene Präparat vom unscharfen Schmp. 160—165° (diese Berichte 40, 4280 [1907]) ist als Gemisch von Tribromtritolylamin mit Tritolylamin zu streichen.

²⁾ Diese Berichte 40, 4281 [1907].

Um zu zeigen, daß auch bei Einwirkung von weniger Brom auf Tritolyamin alsbald das Tribrom-Substitutionsprodukt auftritt, daß also keine Zwischenstufen durchschritten werden, haben wir 1 g Tritolyamin in einer Mischung von 5 ccm Chloroform und 5 ccm Benzol unter Kühlung mit 0.55 g Brom (2 Atome) versetzt und die anfangs blaue Lösung der weiteren Veränderung überlassen. Nach dem Eindampfen im Vakuum blieb ein harziger Rückstand, der, in Benzol aufgenommen, mit 0.8 g Antimonpentachlorid versetzt wurde. Dabei fiel die Hauptmenge des unveränderten Tritolyamins aus, während die Lösung, mit Wasser und Äther durchgeschüttelt, noch unreines Tribromtritolyamin gab. Nach der beschriebenen Methode isoliert und umkrystallisiert, schmolz die Substanz scharf bei 190°.

p-Trianisylamin.

Darstellung. 7 g Dianisylamin, 7.7 g *p*-Jodanisol, 3.5 g Kaliumcarbonat, wenig Kupferbronze und Jod werden in 75 g Nitrobenzol 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, dann wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers mit wenig Eisessig zur Krystallisation angerieben. Man saugt dann ab, versetzt mit kaltem Alkohol und krystallisiert das braune Rohprodukt zweimal aus Alkohol um, wobei man einmal Tierkohle und dann etwas Zinkstaub und Eisessig zur Entfärbung benutzt. Man erhält so die Substanz nahezu farblos und analysenrein. Schmp. 94.5°. In prächtigen, schneeweißen Krystallen wird sie durch Reduktion des im weiteren beschriebenen blauen Bromids gewonnen.

0.2732 g Sbst.: 0.7536 g CO₂, 0.1556 g H₂O. — 0.2447 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 720 mm).

C₂₁H₂₁O₃N. Ber. C 75.22, H 6.27, N 4.18.

Gef. » 75.23, » 6.37, » 4.37.

Die Ausbeute beträgt 5 g.

p-Trianisylamin löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Äther, schwerer in Eisessig, Gasolin und Alkohol. Es zeigt, ebensowenig wie Triphenylamin, basischen Charakter; Chlorwasserstoff fällt auch aus absolutem Lösungsmittel kein Chlorhydrat.

Trianisylamin und Brom.

2 g werden in 20 ccm Benzol-Chloroform (8:1) bei — 15° tropfenweise mit 1.4 g Brom in 3 ccm Chloroform versetzt. Das bald abgeschiedene dunkelblaue Öl krystallisiert beim Reiben, zum Schluß ist das Additionsprodukt quantitativ ausgeschieden (3.3 g) Dunkelviolette Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. Die gepulverte Substanz erscheint blaugrün, im durchfallenden Licht blau. Schmp. 99° unter Zersetzung.

0.1193 g Sbst.: 2.9 ccm N (17°, 721 mm). — 0.1384 g Sbst.: 0.1372 g AgBr.

$C_{21}H_{21}O_3NBr_3$. Ber. Br 41.74, N 2.43.

Gef. » 42.18, » 2.67.

Leicht löslich mit äußerst intensiver indigoblaue Farbe in Chloroform und in den Alkoholen, mäßig in Wasser; die Löslichkeit darin wird bedeutend erhöht, wenn man mit Wasser und Äther schüttelt. Das gleiche gilt für das vorher beschriebene Bromid des *p*-Tritolylamins. Das Tribromid ist von großer Beständigkeit, es zersetzt sich weder beim Liegen an der Luft, noch beim Aufbewahren im Exsiccator. Wir besitzen ein nach 4 Monaten noch unverändertes Präparat. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol wird völlig reines Trianisylamin von Schmp. 94.5° zurückgewonnen.

Auch die Kernbromierung in Chloroformlösung geht außerordentlich viel langsamer vor sich als im gleichen Fall beim Tritolylamin. Sie ist erst nach 2—3 Tagen (unter Bromwasserstoff-Entwicklung) beendet, ohne daß indessen die Farbe der Lösung dabei vollkommen verschwände. Der krystallisierte Rückstand der Lösung (1.6 g aus 1.95 g) besteht, wie oben, aus Tribrom-*p*-trianisylamin und Trianisylamin. Es wird zuerst aus Eisessig umkrystallisiert, die Krystallisation durch Äther von mitausgefallenem Trianisylamin befreit und der Rest nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Tribromtrianisylamin wird so in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten; es schmilzt bei 179° und ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, mäßig in Äther, schwer in Alkohol, Eisessig und Gasolin.

0.1963 g Sbst.: 0.1933 g AgBr.

$C_{21}H_{18}O_3NBr_3$. Ber. Br 41.95. Gef. Br 41.90.

Das bei der Zersetzung des blauen Bromids gleichzeitig zurückgebildete Trianisylamin befindet sich in den Laugen. Um es vom beigemischten Bromkörper zu trennen, haben wir die Rückstände, wie oben beschrieben, mit Brom behandelt. Dabei entsteht wieder das charakteristische Tribromid, aus dem mit Zinkstaub reines Trianisylamin vom Schmp. 94.5° gewonnen wurde. Tribromtrianisylamin reagiert mit Brom unter den angewandten Bedingungen nicht. Mit Antimonpentachlorid liefert Trianisylamin ein ebenfalls tiefblaues, krystallisiertes Additionsprodukt.

p-Methoxy-triphenylamin (Diphenyl-anisidin),
 $(C_6H_5)_2N.C_6H_4.OCH_3$.

10 g Diphenylamin, 14 g *p*-Jodanisol, 4.5 g Kaliumcarbonat, 0.3 g Kupferbronze und ebensoviel Jod werden in 50 ccm Nitrobenzol 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel

mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und aus Eisessig umkrystallisiert. 8 g. Wiederholte Krystallisation liefert farblose, große Prismen, die sich leicht in Chloroform und Benzol, erheblich in Äther, schwer in Alkohol und Eisessig in der Kälte lösen. Die Substanz schmilzt bei 104°.

0.2434 g Sbst.: 0.7397 g CO₂, 0.1353 g H₂O.

C₁₉H₁₇ON. Ber. C 82.90, H 6.18.

Gef. • 82.88, » 6.22.

Bei diesem Derivat des Triphenylamins, das nur in einer *p*-Stellung substituiert ist, glückte die Isolierung eines farbigen Additionsproduktes nicht mehr. Mit Brom entsteht zwar anfangs auch eine tiefe grünblaue Färbung, die aber rasch verschwindet, während gleichzeitig Bromwasserstoff entwickelt wird. Auf die Isolierung des nur langsam krystallisierenden kernbromierten Amins haben wir verzichtet. Das dunkelblaue Additionsprodukt von Antimonpentachlorid an Diphenylanisidin ist ölig und von geringer Beständigkeit.

Die sekundären Amine.

Diphenylamin und *p*-Ditolylamin zeigen weder mit Brom noch mit Antimonpentachlorid oder anderen Metalloiddchloriden unter den von uns gewählten Bedingungen (in indifferentem Lösungsmittel bei - 20°) Anzeichen für das Auftreten farbiger Primärverbindungen. Brom wird glatt unter Kernsubstitution aufgenommen, während mit Antimonpentachlorid die wenig charakteristischen gelben Färbungen entstehen, wie sie beispielsweise auch dem Benzol eigen sind. Dagegen kann man bei der Einwirkung von Brom auf *p*-Methoxy-diphenylamin, C₆H₅.NH.C₆H₄.OCH₃, die sofort auftretende Grünblaufärbung sehr deutlich beobachten. Sie verschwindet anfangs sehr rasch, hält sich aber bei weiterer Bromzugabe länger, um schließlich unter gleichzeitiger Bromwasserstoff-Entwicklung zu verschwinden. Wir haben gefunden, daß auch hier alsbald dreifache Substitution im Kern erfolgt, auch wenn man nur die Hälfte der hierzu nötigen Brommenge anwendet. So gaben 2 g der Base, mit 2.4 g Brom (3 At.) unter den beschriebenen Erscheinungen (neben unverändertem, an HBr gebundenem Amin) direkt Tribrom-*p*-methoxy-diphenylamin. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in langen Nadeln, sie schmilzt bei 100.5°.

0.194 g Sbst.: 0.2499 AgBr.

C₁₃H₁₀ONBr₃. Ber. Br 54.81. Gef. Br 54.82.

Beim Zusammenbringen dieses Tribrom-amins mit weiterem Brom wurde keine Färbung mehr beobachtet.

p-Methoxy-diphenylamin ist kürzlich von Willstätter und Kubli¹⁾ beschrieben worden; wir hatten die Base schon vor dem Erscheinen dieser Arbeit nach der Methode von Goldberg dargestellt. 15 g Acet-*p*-anisidin, 25 g Brombenzol, 7 g Kaliumcarbonat, 0.4 g Kupferbronze und etwas Jod werden in 80 ccm Nitrobenzol 32 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Vertreiben des Nitrobenzols mit Hilfe von Äther isolierte Rückstand wird mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Alkohol 4 Stdn. lang zum Sieden erhitzt und das so gewonnene krystallisierte Rohprodukt (18 g) aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, farblose Säulen vom Schmp. 105°. 0.2946 g Sbst.: 0.8461 g CO₂, 0.1755 g H₂O.

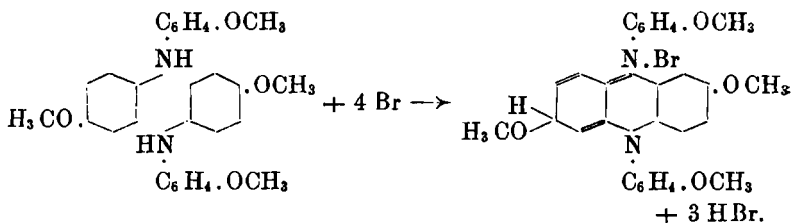
C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.39, H 6.53.

Gef. » 78.33, » 6.67.

Das blaue Additionsprodukt der Base mit Antimonpentachlorid ist zwar beständiger als das Bromid, verändert sich aber auch ziemlich rasch.

p-Dianisylamin, (H₃CO.H₄C₆)₂NH.

Die Übersichtlichkeit der Farbreaktion bei der Einwirkung von Brom leidet hier infolge der nebenhergehenden Bildung des roten Anisazoniumbromids:



Man erhält infolgedessen in Chloroform oder Benzol-Chloroform als Lösungsmittel gefärbt bleibende Lösungen. Wenn wir von dieser Nebenreaktion absehen, so verläuft die Bromierung derart, daß auch bei Zugabe einer ungenügenden Menge Brom sofort doppelte Bromierung im Kern erfolgt; es entsteht Dibrom-dianisylamin nach der Gleichung $3 \text{ C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} + 4 \text{ Br} = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}_2 + 2 \text{ C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HBr}$. Für die präparative Darstellung des dibromierten Amins kann man die Brommenge steigern und so unter gleichzeitiger Bromwasserstoff-Entwicklung auch die Bromierung des als Bromid gebundenen Dianisylamins erreichen. Man dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab, schüttelt den schmierigen roten Rückstand mit Wasser und Äther durch, trocknet die Ätherlösung mit Chlorcalcium und trennt darin mit ätherischer Salzsäure unverändertes Dianisylamin

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4138 [1909].

vom (nicht mehr basischen) Dibrom-*p*-dianisylamin. Dieses bleibt gelöst und wird nach dem Verdampfen des Äthers in langen, farblosen Nadeln erhalten, die, aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, die reine Substanz darstellen. Schmp. 79°.

0.1570 g Sbst.: 0.1528 g AgBr.

$C_{14}H_{12}O_2NBr_2$. Ber. Br 41.34. Gef. Br 41.41.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, auch in Gasolin, leicht löslich; ziemlich schwer geht sie in kalten Alkohol.

Das primäre Bromid des Dianisylamins läßt sich in ätherischer Lösung isolieren. Es fällt in dunkel-blaugrünen Flocken aus, die schwachen Bronzeglanz zeigen, wenn man zur Lösung von 1 g Dianisylamin in absoluten Äther 0.5 g Brom im gleichen Lösungsmittel bei starker Kühlung (— 20°) ziemlich rasch zufließen läßt. Man wäscht viermal mit kaltem Äther, verwendet das leicht filtrierbare Produkt aber sofort zu Reaktionen, da es beim Trocknen auf Ton sehr rasch zu einer schmierigen Masse zerfließt. Von Chloroform wird das Bromid bei gewöhnlicher Temperatur sofort farblos gelöst; so schnell verläuft der Prozeß der inneren Bromierung. Dagegen wird es von stark gekühltem Chloroform anfangs mit grünblauer Farbe aufgenommen, die beim Stehen allerdings auch bald verschwindet. Die Lösung enthält jetzt freien Bromwasserstoff, Dibromdianisylamin und bromwasserstoffsaurer Dianisylamin, gemäß der im theoretischen Teil gegebenen Gleichung. Die quantitative Aufarbeitung des Rückstands, der nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum blieb, gab nun erheblich mehr Dianisylamin, als der Gleichung entspricht. Dies erklärt sich sehr einfach daraus, daß bei der Darstellung des grünen Bromids die außerordentlich rasch erfolgende Kernbromierung sich nicht ganz hintanhalten läßt. Dabei wird aber Bromwasserstoff frei, der die äquivalente Menge Dianisylamin zum ebenfalls in Äther unlöslichen Bromhydrat bindet; dies ist dann von vornherein dem farbigen Bromid beigemischt.

Zur Trennung wurde der farblose, nicht krystallisierte Rückstand der Chloroformlösung (0.6 g) mit Wasser und Äther behandelt, dann wurde aus der getrockneten Ätherlösung das Dianisylamin mit ätherischer Salzsäure gefällt und die geklärte Lösung, die das bromierte Amin enthielt, in einer tarrierten Schale eingedampft. Erhalten wurden 0.2 g rasch krystallisierendes Dibromdianisylamin, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 79° schmolz. Die ölige Fällung lieferte 0.27 g Dianisylamin, 0.15 g mehr, als bei der Zersetzung des reinen, primären Bromids entstehen sollte.

Reduktion.

Beim Eintragen in die stark gekühlte Suspension von Zinkstaub in Alkohol und wenig Eisessig wird das blaugrüne Bromid fast glatt

zu Dianisylamin reduziert. Neben Spuren des dibromierten Amins, die wohl während der Operation sich gebildet hatten, wurden 0.13 g reines Dianisylamin zurückgewonnen. Nach dem Eintragen des primären Bromids in Alkohol sieht man bald die charakteristische, doppelfarbige Lösung des Anisazoniumsalzes auftreten. (Über den Nachweis siehe unten.)

Die Bromierung von Dibrom-dianisylamin.

Versetzt man die Lösung des dibromierten Amins in Benzol-Chloroform-Lösung (4:1) unter Kühlung mit einem weiteren Molekül Brom im gleichen Lösungsmittel (2.5 g mit 1.1 g Brom), so fällt ein beständiges, rein grünes, krystallinisches Bromid aus, das sich im Vakuum trocknen und einige Zeit unverändert aufbewahren läßt. Es schmilzt bei 104° unter stürmischer Zersetzung.

0.17 g gaben, in Methylalkohol mit Zinkstaub reduziert, 0.0522 g abspaltbares Brom (0.1227 g AgBr).

$C_{14}H_{12}O_2NBr_2 \cdot Br_2$. Ber. Br 30.60. Gef. Br 29.07.

Daneben wurde reines Dibrom-*p*-dianisylamin (Schmp. 78°) isoliert.

Die Zersetzung in Chloroform geht langsam vor sich; bei Zimmertemperatur ist sie immerhin in ca. 50 Minuten zu Ende; dabei hat sich reichlich Bromwasserstoff gebildet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erhält man einen krystallisierten Rückstand, aus dem sich durch Extraktion mit niedrig siedendem Petroläther das zurückgebildete Dibrom-dianisylamin leicht entfernen läßt (Nachweis durch erneute Überführung in das grüne Bromid, das bei der Reduktion die reine Dibromverbindung vom Schmp. 79° gab).

Zu einer äußerst mühevollen Aufgabe gestaltete sich dagegen die Trennung von Tri- und Tetrabrom-dianisylamin. Mit kleinen Mengen war es unmöglich, reine Präparate zu erhalten, die Analysen gaben stets um 1—2% nicht stimmende Bromwerte. Erst als 10 g Dianisylamin auf einmal für diesen Zweck geopfert wurden, gelang die Trennung. Nach der Extraktion mit Gasolin wurde das Gemisch erst zweimal mit Methylalkohol und weiter noch mehrere Male mit Äthylalkohol ausgekocht. Das Ungelöste bestand nun noch hauptsächlich aus dem etwas schwerer löslichen Tetrabromkörper, der nach zweimaliger Umkrystallisation aus heißem Eisessig denn auch vollständig rein in langen, zugespitzten Lamellen erhalten wurde. Schmp. 183°.

0.1488 g Sbst.: 0.2061 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2NBr_4$. Ber. Br 58.71. Gef. Br 58.94.

Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und heißem Ligroin, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Gasolin.

Zur Isolierung des Tribrom-*p*-dianisylamins diente der Inhalt der alkoholischen Extrakte. Er wurde fürs erste aus Ligroin, dann aus Eisessig

umkrystallisiert. Die so gewonnenen Präparate enthielten immer noch ca. 20% an Tetrabromdianisylamin und schmolzen unscharf bei ca. 125°. Sie wurden nun weiter aus Äthylalkohol umkrystallisiert und zwar so, daß die beim langsamen Erkalten zuerst in breiten Tafeln anhebende Krystallisation möglichst rasch und vorsichtig abgefangen wurde. Dieser Prozeß, dreimal wiederholt, gab schließlich die reine Tribromverbindung in durchaus einheitlichen, schönen, glänzenden, großen Tafeln, die wie Spaltstücke von Glimmer aussehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 135.5°.

0.0928 g Sbst.: 0.1133 g AgBr.

$C_{14}H_{12}O_2NBr_3$. Ber. Br 51.50. Gef. Br 51.92.

Die Löslichkeit ist der der Tetrabromverbindung sehr ähnlich, was schon aus den Schwierigkeiten der Trennung hervorgeht. In Eisessig gelöst, geben alle drei bromierten Dianisylamine auf Zusatz von rauchender Salpetersäure eine sehr charakteristische intensive Rotfärbung, die beim ersten blutrot, bei den beiden anderen unter Steigerung des blauen Stiches mehr carmoisinrot erscheint.

p-Dianisylamin und Antimonpentachlorid.

Da Dianisylamin mit diesem Reagens ein besonders schön krystallisiertes Anlagerungsprodukt gibt, haben wir es eingehend untersucht. Zu seiner Darstellung gibt man zur Lösung von 2 g Amin in 40 ccm Chloroform unter Kühlung in Eis ziemlich rasch 2 g Antimonpentachlorid im gleichen Lösungsmittel, filtriert vor Beginn der Krystallisation durch ein Faltenfilter und erhält so aus der blaugrünen Lösung nach kurzem Stehen das Additionsprodukt in prächtigen, dunkelstahlblauen Prismen, die lebhaften grünen Oberflächenglanz zeigen. Die gepulverte Substanz erscheint im auffallenden Licht grün, im durchfallenden blau; ihre Farbe ist die gleiche wie die des labilen Bromids und ziemlich ähnlich der des Bromids von Trianisylamin. Die Lösungsfarbe ist grün. Die Verbindung löst sich schwer in Chloroform, Benzol, Äther und Wasser, leichter in den Alkoholen; jedoch wird sie dabei zersetzt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 116–118°. Daß in ihr ein Additionsprodukt aus je 1 Mol. der Komponenten vorliegt, zeigte die Reduktion, die unter guter Kühlung mit Hilfe von Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung vorgenommen wurde. Dabei wurden aus 0.1835 g 0.0832 g nahezu reines Dianisylamin vom Schmp. 103° zurückerhalten, anstatt der berechneten 0.080 g. Die Analyse hat uns neben schwankenden Werten, verursacht durch das vorhandene Antimon, folgende Resultate gegeben:

0.1284 g Sbst.: 3.5 ccm N (18°, 718 mm). — 0.2048 g (nach Carius): 0.0572 g Sb_2O_3 . — 0.2052 g Sbst.: 0.2902 g AgCl.

$C_{14}H_{15}O_2N.SbCl_5$. Ber. N 2.65, Sb 22.64, Cl 33.79.
Gef. » 2.97, » 22.01, » 34.96.

Das Präparat hält sich monatelang unverändert.

Sehr rasch und glatt erfolgt in alkoholischer Lösung der Übergang der Additionsverbindung in Anisazoniumchlorid unter innerer Oxydation. Wir lösten 0.5 g in Methylalkohol und erhielten so, schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnend, unmittelbar beim Erwärmen auf dem Wasserbad die charakteristische tiefe Lösung des Anisazoniumsalzes. Durch Reduktion mit Zinkstaub wurde Dianisyl-dihydroanisazin erhalten, das, in Alkohol unlöslich, dem überschüssigen Zinkstaub durch siedendes Toluol entzogen wurde. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, zeigte die Substanz alle Reaktionen der schon früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindung¹⁾; sie besaß den Schmp. 290°. Diese Umwandlung scheint quantitativ vor sich zu gehen, da wir ca. 0.2 g Anisazin isolieren konnten.

112. Heinrich Wieland: Die Oxydation des *p*-Anisidins und Dimethyl-*p*-anisidins.

(In Gemeinschaft mit Ernst Wecker.)

[Mitteil. aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar 1910.)

Aus dem Inhalt der vorhergehenden Abhandlung ergibt sich, daß für die Addition von Brom an tertiäre und namentlich sekundäre aromatische Amine ein Unterschied besteht zwischen der Phenyl- und TolyI-Reihe und den methoxylierten Aminen. Den leicht veränderlichen, kaum isolierbaren, farbigen Bromiden des Triphenylamins und *p*-Tritolylamins stand das beständige blaue Bromid des *p*-Trianisylamins gegenüber, und während die Erscheinungen der Addition unter Farbeäußerung beim Diphenylamin und Ditolylamin ganz ausblieben, sahen wir sie beim *p*-Methoxy-diphenylamin und besonders deutlich beim *p*-Dianisylamin und noch weiter bei seinem Dibromderivat auftreten. Diese besondere Stellung der Methoxylverbindungen drängt zu der Vermutung, daß hier der Sauerstoff an der Addition mitbeteiligt sei, daß er vermöge seiner basischen Natur zum Stickstoff einen Gegenpol für die Addition bilde, durch dessen Vorhandensein die chinoide Umformung besonders erleichtert und die Lebensfähigkeit der farbigen Salze deutlich erhöht werde. Die neuartige Funktion, die so

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3494 [1908].