

4-Amino-2'-chlor-benzil wurde in gleicher Weise aus 2.8 g der Acetylverbindung dargestellt. Ausb. 2 g (83 % d. Th.). Zitronengelbe Nadeln, Schmp. 118°.

$C_{14}H_{10}O_2NCl$ (259.7) Ber. C 64.74 H 3.88 N 5.39 Gef. C 64.79 H 3.98 N 5.41

4-Amino-4'-chlor-benzil: 2.5 g der Acetylverbindung ergaben 1.6 g *4-Amino-4'-chlor-benzil* (76 % d. Th.), intensiv gelbe Kristalle, Schmp. 156° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{10}O_2NCl$ (259.7) Ber. C 64.74 H 3.88 N 5.39 Gef. C 64.86 H 3.89 N 5.47

4-Amino-4'-methoxy-benzil: 2.2 g der Acetylverbindung wurden mit 40 ccm 38-proz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das in der Kälte abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde mit wäßr. Ammoniak geschüttelt und anschließend aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (73 % d. Th.) feine, gelbe Nadeln, Schmp. 120° (aus Wasser).

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255.3) Ber. C 70.56 H 5.12 N 5.48 Gef. C 70.39 H 5.08 N 5.46

4-Amino-2'-methoxy-benzil: Aus 2.2 g der Acetylverbindung, 1.5 g (77 % d. Th.) gelbe Kristalle, Schmp. 151° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255.3) Ber. C 70.56 H 5.12 N 5.48 Gef. C 70.59 H 5.28 N 5.42

4-Amino-4'-dimethylamino-benzil: 3.1 g der Acetylverbindung ($1/_{100}$ Mol) wurden in 30 ccm 38-proz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht, das abgeschiedene Amin aus Methanol/Wasser und dann aus Dioxan/Wasser umkristallisiert; gelbe Nadeln, Schmp. 173°, Ausb. 2 g (74 % d. Th.).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.62 H 6.03 N 10.29

FRANZ RUNGE und FRITZ PFEIFFER

Inhaltsstoffe der hydrierten Braunkohle, II¹⁾

ISOLIERUNG UND IDENTIFIZIERUNG PRIMÄRER UND SEKUNDÄRER BASEN MIT HILFE VON 4,4'-DICHLOR-DIPHENYL-DISULFIMID

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle
und dem Leuna-Werk, Leuna, Krs. Merseburg
(Eingegangen am 22. Mai 1957)

Aus dem Öl der ersten Phase der Braunkohlenhydrierung als Gemische erhaltene primäre und sekundäre Basen werden als 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salze identifiziert. Einige Eigenschaften der 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salze zahlreicher aliphatischer und aromatischer Basen werden mitgeteilt.

In der ersten Mitteilung hatten wir uns beim Nachweis basischer Bestandteile auf die Isolierung tertiärer Basen beschränkt, indem wir sie in erster Operation als Pikrate fällten. Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten wollten wir nun primäre und sekundäre Basen nachweisen, wozu das isolierte Basengemisch wieder in Fraktionen mit 1° Siededifferenz aufgeteilt und in dieser Form untersucht wurde.

¹⁾ I. Mitt.: F. RUNGE, J. FREYTAG und J. KOLBE, Chem. Ber. 87, 873 [1954].

Zunächst ist bemerkenswert, daß in den Destillationsfraktionen bis 177° keine primären Amine anzutreffen sind, also auch kein Cyclohexylamin (Sdp. 134°), das aus dem in den höheren Fraktionen vorhandenen Anilin durch Hydrierung entstanden sein könnte.

Dieses bedeutet, daß in der ersten Phase der Kohlehydrierung die vorhandenen Aromaten (Anilin z.B.) noch nicht hydriert worden sind. Auch kann noch keine Ringspaltung cyclischer Basen stattgefunden haben, wodurch aliphatische Amine entstanden sein müßten, die wir aber nirgends gefunden haben. — Heterocyclen liegen aber teilweise in hydrierter Form vor.

Aus diesen ersten Fraktionen bis 177° wurden die sek. Amine mit salpetriger Säure als Nitrosamine isoliert und diese mit Zinn und Salzsäure zu den freien Aminen reduziert. Die Amine wurden dann aus diesen Einzelgemischen mit 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid fraktioniert gefällt, so daß schließlich die einzelnen Individuen als Sulfimid-Salze vorlagen und als solche identifiziert werden konnten.

Die primären und sekundären Amine in den Basenfraktionen oberhalb von 177° wurden mit Acetanhydrid isoliert, die Acetyl-Derivate verseift und die freien Amine mit 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid fraktioniert gefällt und identifiziert.

Die Disulfimid-Methode²⁾ hat sich hier besonders bewährt und kann für ähnliche Untersuchungen nur empfohlen werden. Die Salze kristallisieren sehr schön und sind leicht zu reinigen. Die stärkeren Basen fallen immer zuerst aus, so daß man gut fraktionieren kann.

Folgende Basen wurden isoliert und identifiziert:

Piperidin	1.2.4-Xylidin	<i>o</i> -Toluidin	1.4.2-Xylidin
α -Pipicolin	1.3.2-Xylidin	<i>m</i> -Toluidin	α -Naphthylamin
β -Pipicolin	1.3.4-Xylidin	<i>p</i> -Toluidin	β -Naphthylamin
Anilin	1.3.5-Xylidin	1.2.3-Xylidin	1.2.3.4-Tetrahydrochinolin

Auffällig ist, daß das γ -Pipicolin nicht gefunden wurde, obgleich nach der I. Mitteilung.¹⁾ als nicht hydrierte Produkte alle drei Methyl-pyridine nachgewiesen werden konnten. Ebenso fehlen die hydrierten Lutidine und Äthyl-piperidine, was man so deuten konnte, daß die alkylierten Pyridine nicht so leicht hydriert werden wie das Pyridin selber. — Bei den tertiären Basen hatten sich keine *N*-Dialkyl-Derivate der Benzol- oder Naphthalin-Reihe gefunden, und hier finden wir analog keine Monoalkyl-Verbindungen, sondern nur die primären Amine (Anilin und die Naphthylamine). Da aliphatische Amine fehlen, sind die isolierten sek. Basen alle heterocyclisch.

In Steinkohlenteer sind bislang von obigen Basen Piperidin, die beiden Pipecoline, 1.3.2-Xylidin und 1.2.4-Xylidin nicht isoliert worden.

Vom *Py*-Tetrahydrochinolin und *Bz*-Tetrahydrochinolin (I. Mittel.) wurde nur das *Py*-Derivat im Steinkohlenteer nachgewiesen. Alle isolierten Basen wurden durch Analyse und Misch-Schmp. mit den 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salzen synthetischer Produkte identifiziert, mit Ausnahme von 1.3.2-Xylidin, das wegen der schweren Verseifbarkeit des Acetyl-Derivats als solches identifiziert wurde.

²⁾ F. RUNGE, H.-J. ENGELBRECHT und H. FRANKE, Chem. Ber. **88**, 533 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Aufarbeitung des Sumpffasenöls aus der hydrierten Braunkohle geschah genau so, wie in der I. Mitteil.¹⁾ Die 1°-Fraktionen, die unterhalb von 177° siedeten, wurden mit der Isonitrilreaktion und durch den Nachweis mit Bindon (Anhydrobisindandion) in Eisessig³⁾ vergeblich auf primäre Amine geprüft. Die Abscheidung der sekundären Basen erfolgte in bekannter Weise als Nitrosamine, die mit Zinn und Salzsäure wieder zu den Basen für die Identifikation reduziert wurden. Aus den Fraktionen oberhalb von 177° wurden die primären und sekundären Amine mit Hilfe von Acetanhydrid herausgenommen, wobei zu bemerken ist, daß die Verseifung der Acetyl-Derivate mit konz. Salzsäure sich bei den höheren Basen nicht quantitativ durchführen läßt.

Die auf diesem Wege isolierten Basengemische der 1°-Fraktionen wurden jedesmal in Äther gelöst (100 ccm Äther für etwa 0.01 Mol Base) und ca. 3.67 g (0.01 Mol) 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid in 200 ccm Äther in mehreren Anteilen zugegeben. Es wurde jedesmal 5 Min. nachgerührt, der Niederschlag nach 2–3 Stdn. abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf 100 ccm eingengt und mit dem nächsten Anteil Disulfimid gefällt usw. Die Niederschläge der einzelnen Fällungen wurden aus Wasser, evtl. aus Methanol, Aceton, Äther oder Gemischen dieser Lösungsmittel umkristallisiert, bis der Misch-Schmp. mit einer bekannten Substanz keine Depression zeigte, wozu meistens ein einmaliges Umlösen genügte.

4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid: Eine Lösung von 10.7 g Ammoniumchlorid in 280 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 93 g 4-Chlor-benzolsulfochlorid in 80 ccm Aceton gemischt und auf 0–3° abgekühlt. Dann läßt man langsam 30-proz. Natronlauge so zutropfen, daß der pH -Wert der Mischung dauernd auf 8 bleibt. Wenn in der Kälte keine Natronlauge mehr verbraucht wird, erwärmt man auf Zimmertemperatur und setzt die Laugezugabe so lange fort, daß die Mischung alkalisch bleibt. Nach Abdestillation des Acetons wird das sich beim Abkühlen ausscheidende Disulfimid-Na abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert und getrocknet. Schmp. 298°. Ausb. 70.2 g (91 % d. Th., bez. auf NH_4Cl). Durch Umsetzung mit Salzsäure erhält man das freie Disulfimid.

Um die Disulfimid-Methode zur Fraktionierung und Isolierung von organischen Basen gut in die Hand zu bekommen und auch definierte Präparate für Misch-Schmpp. zu erhalten, wurden eine große Anzahl 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salze hergestellt, deren Eigenschaften wir in folgender Tabelle zur Ergänzung unserer früheren Mitteilung²⁾ bringen. Die Salze wurden alle in äther. Lösung gefällt und meist aus Wasser umkristallisiert. Die Schmpp. wurden mit dem Mikro-Schmelzpunktsapparat nach BOËTJUS bestimmt.

Tab. 1. Salze organischer Basen mit 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid und ihre Löslichkeiten in Wasser ($t = 25^\circ \pm 0.5^\circ$)

Base	Salz	Schmp. °	Ausb. in %	Löslichkeit g/100 g Wasser
Methylamin	farbl. Nadeln	173–174	96.2	2.998
Dimethylamin	farbl. Kristalle	212–213	92.2	0.979
Trimethylamin	farbl. Nadeln	171–172	91.0	1.600
Äthylamin	farbl. Kristalle	160–161	92.5	3.197
Diäthylamin	farbl. Blättchen	143–144	91.2	1.237
Triäthylamin	farbl. Kristalle	83–84	94.0	2.447
n-Propylamin	farbl. Kristalle	123–124	91.6	0.905

³⁾ C. WANAG, Z. analyt. Chem. **122**, 119 [1941].

Base	Salz	Schmp. °	Ausb. in %	Löslichkeit g/100 g Wasser
Di-n-propylamin	farbl. Kristalle	125—126	80.7	0.759
Tri-n-propylamin	farbl. Kristalle	130—131	95.9	0.978
Isopropylamin	farbl. Kristalle	167—168	89.7	0.103
n-Butylamin	farbl. Kristalle	150—151	90.7	0.643
Di-n-butylamin	farbl. Blättchen	139—140	69.1	0.189
Tri-n-butylamin	farbl. Blättchen	144—145	86.5	0.139
Isobutylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	farbl. Nadeln	159—160	91.8	0.953
Di-isobutylamin, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2]_2\text{NH}$	farbl. Kristalle	170—171	97.8	0.162
3-Amino-pentan	farbl. Kristalle	164—165	83.0	0.069
Isohexylamin, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	farbl. Kristalle	128—129	90.5	0.451
Di-isohexylamin, $(\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$	farbl. Kristalle	138—139	75.3	0.072
Tri-n-octylamin	farbl. Kristalle	137—138	78.1	0.057
Methyl-isobutyl-amin, $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	farbl. Nadeln	120—121	80.8	1.250
Methyl-n-butyl-amin	farbl. Nadeln	132—133	87.1	0.628
Methyl-isohexyl-amin, $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}_3$	farbl. Kristalle	76—77	87.0	1.16
Äthyl-isobutyl-amin, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	farbl. Blättchen	126—127	84.0	0.681
Diäthyl-n-butyl-amin	farbl. Kristalle	91—92	83.6	0.747
n-Butyl-isobutyl-amin, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	farbl. Blättchen	140—141	84.4	0.180
Äthylendiamin	farbl. Kristalle	300—301	81.4	0.065
N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin	farbl. Nadeln	222—223	76.6	0.117
N,N-Dimethyl-äthylolamin	farbl. Kristalle	90—91	90.2	22.804
N,N-Dimethyl-anilin	farbl. Nadeln	83—84	87.4	0.306
N,N-Diäthyl-anilin	öl.			
N-Methyl-cyclohexylamin	farbl. Blättchen	168—169	72.6	0.362
N,N-Dimethyl-cyclohexylamin	farbl. Kristalle	177—178	76.1	0.518
2-Chlor-anilin	farbl. Nadeln	147—148	54.8	0.281
3-Chlor-anilin	farbl. Nadeln	174—175	88.2	0.117
4-Chlor-anilin	farbl. Kristalle	221—222	57.6	0.062
m-Toluidin	farbl. Nadeln	152—153	78.9	0.280
3-Amino-1,2-dimethyl-benzol (<i>vic. o</i> -Xylidin)	farbl. Nadeln	173—174	92.7	0.141
4-Amino-1,2-dimethyl-benzol (<i>asymm. o</i> -Xylidin)	farbl. Nadeln	192—193	88.6	0.186
2-Amino-1,3-dimethyl-benzol (<i>vic. m</i> -Xylidin)	farbl. Kristalle	208—209	95.7	0.089
4-Amino-1,3-dimethyl-benzol (<i>asymm. m</i> -Xylidin)	farbl. Kristalle	202—203	98.1	0.088
5-Amino-1,3-dimethyl-benzol (<i>symm. m</i> -Xylidin)	farbl. Kristalle	174—175	81.5	0.026
2-Amino-1,4-dimethyl-benzol (<i>p</i> -Xylidin)	farbl. Nadeln	222—223	93.9	0.067
α -Naphthylamin	farbl. Blättchen	180—181	91.0	0.081
β -Naphthylamin	farbl. Kristalle	209—211	97.6	0.029
1,2,3,4-Tetrahydro- β -naphthylamin	farbl. Kristalle	193—194	78.0	0.025
5,6,7,8-Tetrahydro- β -naphthylamin	farbl. Nadeln	180—181	74.4	0.052
Benzylamin	farbl. Nadeln	220—221	94.9	0.140
Dibenzylamin	farbl. Kristalle	200—201	92.3	0.024
Benzylanilin	farbl. Kristalle	177—178	84.3	0.033
<i>o</i> -Phenylendiamin	farbl. Nadeln	222—223	84.3	0.226
<i>m</i> -Phenylendiamin	farbl. Blättchen	220—221	93.8	0.124
<i>p</i> -Phenylendiamin	farbl. Blättchen	271—277	91.6	0.044
	(Zers.)			
Benzidin	farbl. Nadeln	282—283	95.9	0.009
<i>o</i> -Anisidin	farbl. Kristalle	129—130	95.6	0.519
2-Methyl-pyridin (α -Picolin)	farbl. Blättchen	152—153	91.1	0.589
3-Methyl-pyridin (β -Picolin)	farbl. Nadeln	130—131	94.2	0.547
4-Methyl-pyridin (γ -Picolin)	farbl. Kristalle	134—135	94.2	0.886
2-Amino-pyridin	farbl. Nadeln	175—176	95.3	0.210
2,4-Dimethyl-pyridin (2,4-Lutidin)	farbl. Nadeln	147—148	96.2	0.435
2,5-Dimethyl-pyridin (2,5-Lutidin)	farbl. Kristalle	152—153	94.3	0.499
2,6-Dimethyl-pyridin (2,6-Lutidin)	farbl. Nadeln	150—151	94.6	0.394
2,4,6-Trimethyl-pyridin (2,4,6-Kollidin)	farbl. Nadeln	158—159	98.9	0.444
4-Hydroxy-2,6-dimethyl-pyridin (<i>p</i> -Lutidin)	farbl. Nadeln	237—238	57.2	0.096
Chinolin	farbl. Kristalle	192—193	94.8	0.069
Isochinolin	farbl. Kristalle	173—174	97.9	0.072
1,2,3,4-Tetrahydrochinolin	farbl. Kristalle	165—166	98.1	0.122
2-Methyl-chinolin (Chinaldin)	farbl. Kristalle	152—153	88.1	0.144
6-Methyl-chinolin	farbl. Kristalle	189—190	95.3	0.034
7-Methyl-chinolin	farbl. Nadeln	200—201	90.0	0.031
8-Methyl-chinolin	farbl. Kristalle	160—161	90.0	0.087
8-Hydroxy-chinolin	gelbl. Kristalle	216—217	86.5	0.072
2,4-Dimethyl-chinolin	farbl. Nadeln	158—159	78.4	0.060
2,8-Dimethyl-chinolin	farbl. Nadeln	149—150	96.6	0.036
N-n-Propyl-piperidin	farbl. Kristalle	107—108	87.1	0.467
N-n-Butyl-piperidin	farbl. Nadeln	90—91	85.9	0.379
N-Isobutyl-piperidin	farbl. Blättchen	168—169	81.2	0.133
N-n-Propyl-2-methyl-piperidin	farbl. Kristalle	98—99	89.6	0.655
3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-piperidon-(4)	farbl. Nadeln	192—193	90.0	0.020
1,5-Dipiperidino-pentan	farbl. Kristalle	180—181	89.7	0.036
2-Methyl-piperidin (α -Pipecolin)	farbl. Nadeln	135—136	92.7	
3-Methyl-piperidin (β -Pipecolin)	farbl. Nadeln	174—175	95.2	