Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Bijdrage tot de kennis der 2.4-dinitroanilinen

https://hdl.handle.net/1874/255196

A 40192 Phys. 20 Jan 190

Bijdrage tot de kennis der 2.4-dinitroanilinen.

A. MULDER.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS

DER

2.4-DINITROANILINEN.

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT
1172 6514

Diss. Utrecht 1905

BIJDRAGE TOT DE KENNIS

DER

2.4-DINITROANILINEN.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. J. M. S. BALJON

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 20 Januari 1905 des namiddags te 4 uren

DOOR

ARNOLD MULDER

Geboren te UTRECHT

UTRECHT
J. VAN BOEKHOVEN
1905

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

AAN MIJNE OUDERS.

Bij het voleindigen mijner academische loopbaan betuig ik U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, mijnen hartelijken dank voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

Aan U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, *Hooggeachte promotor, gevoel ik mij ten zeerste verplicht voor de groote bereidwilligheid, waarmede Gij mij steeds bij de bewerking van dit proefschrift uwen leerzamen steun hebt verleend.*

INHOUD.

Bladz.

INLEIDING 1

HISTORISCH OVERZICHT 5

EXPERIMENTEEL GEDEELTE 14

HOOFDSTUK I. Bereiding van aethyl*n*-propylamine, aethyl*i*-propylamine en methyl*n*-propylamine volgens de methode van HINSBERG. 14

Benzolsulfonnormaalpropylaethylamide 17

Aethylnormaalpropylamine. 21

Benzolsulfonaethylisopropylamide. 23

Aethylisopropylamine 28

Benzolsulfonmethylnormaalpropylamide. 35

Methylnormaalpropylamine 37

HOOFDSTUK II. Bereiding van eenige 2.4-dinitroanilinen volgens de methode van CLEMM (uit broom2.4-dinitrobenzol) 38

Aethylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline. 38

Methylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline. 40

Isopropyl2.4-dinitroaniline 41

Diisopropyl2.4-dinitroaniline 43

Aethylisopropyl2.4-dinitroaniline 51

Methylbenzyl2.4-dinitroaniline 56

Aethylbenzyl2.4-dinitroaniline 58

Bladz.
Benzyl2.4-dinitroaniline 60
Dibenzyl2.4-dinitroaniline 61
Methylphenyl2.4-dinitroaniline 61
Aethylphenyl2.4-dinitroaniline 63
Normaalpropylphenyl2.4-dinitroaniline 64
Benzylphenyl2.4-dinitroaniline 71

TABEL van de smeltpunten der nu bekende 2.4-dinitroanilinen. 75

HOOFDSTUK III. Oxydatie van 2.4-dinitroanilinen met chroomzuuranhydride 77
A. Oxydatie van dinitroanilinen met twee verschillende alkylgroepen 81
a. Aethylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline . 81
b. Methylaethyl2.4-dinitroaniline. 84
c. Methylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline . 85
B. Oxydatie van dinitroanilinen met eene benzyl- en eene alkylgroep 87
a. Methylbenzyl2.4-dinitroaniline. 87
b. Aethylbenzyl2.4-dinitroaniline. 88
C. Oxydatie van phenyl- en alkylphenyldinitroaniline 90
a. Methylphenyl2.4-dinitroaniline 90
b. Aethylphenyl2.4-dinitroaniline. 91
c. Phenyl2.4-dinitroaniline. 92
D. Oxydatie van dibenzyl2.4-dinitroaniline . . . 94

HOOFDSTUK IV. Bereiding van isopropylpikrylnitramine 98

TABEL van de smeltpunten der nu bekende alkylpikrylnitraminen 100

HOOFDSTUK V. Nitratie van alkylphenyl2.4-dinitroanilinen tot alkylhexanitrodiphenylaminen 101
Methylhexanitrodiphenylamine. 103
Aethylhexanitrodiphenylamine 107
Normaalpropylhexanitrodiphenylamine 111

Bladz.
TABEL van de smeltpunten der hexanitrodiphenylaminen 114

HOOFDSTUK VI. Inwerking van aminen, welke de isopropylgroep bevatten, op pikrylchloride 115
Isopropylpikramide 116
Aethylisopropylpikramide 117

HOOFDSTUK VII. Bereiding van dimethyl2.4-dinitroaniline door nitratie van dimethylaniline. 120

UITKOMSTEN 123

STELLINGEN. 127

N.B. *Bij de opgave der literatuur werd gebruik gemaakt van de afkortingen uit Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie.*

INLEIDING.

In 1889 toonde Prof. VAN ROMBURGH aan [1]), dat bij de oxydatie van dialkyl2.4-dinitroaniline (dinitro2.4-dialkylaminobenzeen) met $Cr\,O_3$ in azijnzure oplossing achtereenvolgens beide alkylgroepen door waterstof vervangen worden, terwijl de afgesplitste alkylgroepen hierbij tot aldehyden en zuren worden geoxydeerd [2]).

Hij verklaarde deze reactie door de vorming aan te nemen van tusschenproducten als:

$$C_6\,H_3\,\overset{2.4}{(NO_2)_2}\,N\begin{cases} C_2\,H_5 \\ \overset{H}{C}\!-\!CH_3 \\ OH \end{cases}$$

welke in aldehyde en een dinitroaniline met één alkylgroep minder zouden gesplitst worden.

Waren bij dit onderzoek uitsluitend dialkyldinitroanilinen gebezigd, die twee gelijke alkylgroepen

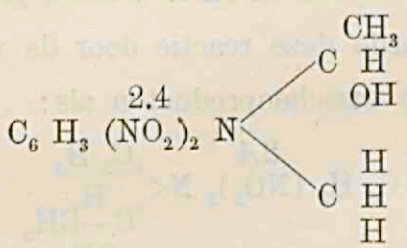
---

[1]) R. 8 (1889), 249.

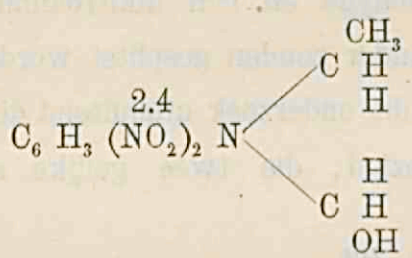
[2]) De oxydatie van aliphatische aminen verloopt op gelijke wijze R. N. DE HAAS R. **14** (1895), 166.

bezaten, in het Verslag van de Gewone Vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Koninklijke Akademie van Wetenschappen van 27 Februari 1897 [1]) verscheen een opstel van zijn hand, waarin de uitkomsten verkregen bij oxydatie van een dinitroaniline met twee verschillende alkylgroepen, namelijk het methylaethyl2.4-dinitroaniline, medegedeeld werden. Hierbij had zich het verschijnsel voorgedaan, dat de methylgroep belangrijk bestendiger bleek te zijn, dan de aethylgroep, zoodat van de twee te verwachten monoalkyldinitroanilinen, alleen de methylverbinding gevonden werd.

Dit was trouwens in overeenstemming met de bovenvermelde hypothese. De vorming van:



toch was eerder te verwachten, dan die van:



[1]) Bl. 389.

Ik stelde mij nu bij de bewerking van dit proefschrift ten doel na te gaan, of de oxydatie van slechts één bepaalde van twee verschillende, aan de aminostikstof van 2.4-dinitroanilinen gebondene groepen een algemeen verschijnsel is en zoo ja, welken invloed de bouw dier groepen hierop uitoefent.

Aan dit onderzoek knoopten zich verschillende andere vast.

In de eerste plaats moest ik mij meerdere, ten deele onbekende, 2.4-dinitroanilinen met twee verschillende groepen aan de aminogroep verschaffen om deze aan de oxydatie te kunnen onderwerpen, terwijl ook de te verwachten monoafgeleiden ter identificatie van de oxydatieproducten bereid moesten worden. Ik koos voor deze bereidingen de methode van CLEMM, welke mij tevens gelegenheid bood eenige nieuwe proeven te doen om den invloed van de isopropylgroep op de eigenschappen van aminen nader te leeren kennen.

Van een drietal secundaire aminen, die hierbij noodig waren, werd de bereiding volgens HINSBERG beproefd.

Nadat ik verschillende alkylphenyl2.4-dinitroanilinen en ook de monoïsopropylverbinding bereid had, werd nagegaan welke eindproducten deze stoffen bij koken met rookend salpeterzuur opleveren, voornamelijk om te zien of hier overeenkomst bestaat met

de onderzochte mono- en dialkyl2.4-dinitro-anilinen, die bij deze behandeling steeds in pikrylalkylnitraminen omgezet worden.

De literatuur der 2.4-dinitroanilinen, waarvan een overzicht aan het experimenteel gedeelte van dit proefschrift moge voorafgaan, gaf mij verder aanleiding nog enkele meer op zichzelf staande onderzoekingen te doen en deze in mijn proefschrift in te lasschen.

HISTORISCH OVERZICHT.

Over het 2.4-dinitroaniline en de daaruit door substitutie in de aminogroep gevormde afgeleiden bestaat reeds eene uitgebreide literatuur.

Het is evenwel mijne bedoeling mij te bepalen tot die derivaten, waarbij alleen substitutie door koolwaterstofresten, hetzij van aliphatisch, hetzij van aromatisch karakter, heeft plaats gehad.

Wanneer wij deze beperking maken, komen wij tot omstreeks 30 tot heden in de literatuur vermelde 2.4-dinitroanilinen.

Het is de meest eenvoudige dezer verbindingen, het dinitroaniline zelf, dat het eerst bekend werd. Reeds in 1853 verkreeg J. Gottlieb [1]) dit door verzeeping van citracondinitranil. Zestien jaar later, in 1869, gaf

[1]) A. 85 (1853), 24.

CONRAD CLEMM [1]) de methode voor de bereiding dezer lichamen aan, die bijna steeds de meest geschikte gebleken is, namelijk: de inwerking van aminen op chloor- of broom2.4-dinitrobenzol:

$$C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}Br + 2\,HN\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} = C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} + HN\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}.HBr.$$

Het ongesubstitueerde dinitroaniline en het phenyldinitroaniline werden door hem op deze wijze bereid.

Langs dezen weg werd de overgroote meerderheid der bekende 2.4-dinitroanilinen verkregen [2]).

---

[1]) J. pr. [1] **108** (1869), 320 en [2] **1** (1870), 170.

[2]) A. ENGELHARDT en P. LATSCHINOFF Z. **1870**, 233; N. RUDNEW Z. **1871**, 202; WILLGERODT B. **9** (1876), 977, HERM. LEYMANN B. **15** (1882), 1233; P. VAN ROMBURGH R. **2** (1883), 35 en 103; R. **4** (1885), 191; R. **8** (1889), 252; E. HEIM B. **21** (1888), 589 en 2302; O. ERNST B. **23** (1890), 3428; K. JEDLICKA J. pr. [2] **48** (1893), 201; H. VAN ERP R. **14** (1895), 36; F. MUTTELET A. ch. [7] **14** (1898), 399 FRÉDÉRIC REVERDIN en PIERRE CRÉPIEUX B. **36** (1903), 29; FRITZ REITZENSTEIN J. pr. [2] **68** (1903), 251; E. DELÉTRA en F. ULLMANN Arch. Sc. Ph. et Nat. Genève [4] **17** (1904), 90.

LEYMANN deelt mede uit α-dinitrochloorbenzol door inwerking van trimethylamine dimethyldinitroaniline, en door inwerking van dimethylaniline in tegenwoordigheid van chloorzink methylphenyldinitroaniline verkregen te hebben. Het is echter vooral in het eerste geval niet onwaarschijnlijk, dat zijn uitgangsmateriaal onzuiver was en in werkelijkheid

Deze methode is ook van meer algemeen belang, daar volgens VAN ROMBURGH [1]) aminen uitstekend door omzetting in het overeenkomstige dinitroaniline en bepaling van het smeltpunt hiervan kunnen geïdentificeerd worden.

De tweede belangrijke bereidingswijze is de nitreering van anilinen. Onder bepaalde omstandigheden kan men hierbij nitrogroepen ten getale van twee en wel op de ortho- en de paraplaats in den benzolkern [2]) doen treden.

Bij verscheidene andere reacties werden nog 2.4-dinitroanilinen verkregen. Alleen de twee vermelde

---

dimethylamine en monomethylaniline op het α-dinitrochloorbenzol ingewerkt hebben.

REITZENSTEIN kreeg zonder toevoeging van chloorzink geene inwerking van dimethylaniline, dimethylp.toluidine en dimethylo.toluidine op chloor2.4-dinitrobenzol. O. HESS (B. **18** (1885), 685) daarentegen verkreeg uit benzoylchloride en dimethyl- of diaethylaniline methyl- of aethylbenzoylaniline en V. AUGER (C. R. **139** (1904), 299) toonde aan, dat zuurchloriden bij ± 200—250° op dibenzyl- en dialkylanilinen onder afsplitsing van benzyl- en alkylchloride inwerken.

[1]) R. **4** (1885), 191.

[2]) A. WEBER B. **10** (1877), 763; K. MERTENS B. **10** (1877), 995; B. **19** (1886), 2124; P. VAN ROMBURGH R. **2** (1883), 35; RICHARD HERZ B. **23** (1890), 2538; A. SCHUSTER en JOH. PINNOW B. **29** (1896), 1053; JOH. PINNOW en E. KOCK B. **30** (1897), 2851; JOH. PINNOW en F. WISKOTT B. **32** (1899), 913; JOH. PINNOW B. **32** (1899), 1666; G. SCHULTZ, G. ROHDE en E. BOSCH A. **334** (1904), 256.

echter kunnen op den naam bereidingswijze aanspraak maken. Voor de overige worde dan ook met eene verwijzing naar de literatuur volstaan [1]).

Gaan we er nu toe over de belangrijkste eigenschappen der 2.4-dinitroanilinen kortelijk te bespreken.

2.4-Dinitroanilinen zijn geel of rood gekleurde, goed gekristalliseerde [2]), in water praktisch onoplosbare, maar overigens in de gewone oplosmiddelen meestal meer of minder makkelijk oplosbare producten.

De beide nitrogroepen verminderen de basische eigenschappen van de anilinestikstof, echter niet in

---

[1]) Rudnew Z. **1871**, 202; H. Salkowski A. **174** (1874), 263; Conrad Schraube B. **8** (1875), 621; Willgerodt B. **10** (1877), 1689; Hepp Bl. Nouvelle série **30** (1878), 5; H. Schaumann B. **12** (1879), 1345; W. Staedel en F. Fikentscher B. **14** (1881), 899; Paul Hepp A. **215** (1882), 362; Lippmann en Fleissner M. **4** (1883), 794; L. M. Norton en A. W. Allen B. **18** (1885), 1995; N. Hentschel J. pr. [2] **34** (1886), 427 (vergelijk P. van Romburgh R. **10** (1891), 138); Andrew Barr B. **21** (1888), 1542; P. van Romburgh R. **8** (1889), 249; A. Hempel J. pr. [2] **39** (1889), 199; K. Jedlicka J. pr. [2] **48** (1893), 201; Eug. Bamberger B. **30** (1897), 1253; R. Stoermer B. **31** (1898), 2529; Joh. Pinnow en F. Wiskott B. **32** (1899), 899; O. Kym B. **35** (1902), 3539; Ernst Hoff A. **311** (1900), 98; G. Schultz, G. Rohde en E. Bosch A. **334** (1904), 256.

[2]) Tot voor korten tijd was alleen de kristalvorm van de dimethylverbinding nader bepaald (A. P. N. Franchimont Arch. Néerl. **16** (1881), 473). Van F. M. Jaeger verscheen echter in het Zeitschr. f. Kryst. **40** (1904) 2e Lief. eene verhandeling over den kristalvorm van meerdere 2.4-dinitroanilinen.

die mate of er blijft een zwak basisch karakter, hetgeen blijkt uit de oplosbaarheid in zuren, die voor meerdere dezer lichamen door verschillende onderzoekers werd aangetoond [1]). K. MERTENS [2]) slaagde er in het zoutzure en het chloorplatinadubbelzout van de dimethylverbinding af te zonderen.

Bij sterke reductie, bijvoorbeeld door tin of ijzer en zoutzuur worden beide nitrogroepen in aminogroepen omgezet [3]).

Een zwakker reductiemiddel, meestal wordt alcoholisch zwavelammonium gebezigd, reduceert slechts één der nitrogroepen [4]). Meerdere schrijvers [5]) meenen,

---

[1]) C. CLEMM J. pr. [2] **1** (1870), 170; WILLGERODT B. 9 (1876), 980; P. VAN ROMBURGH R. **2** (1883), 35; E. HEIM B. **21** (1888), 589, 2302; RICHARD HERZ B. **23** (1890), 2538.

Volgens CLEMM zouden 2.4-dinitroaniline en phenyl2.4-dinitroaniline ook in kokende natronloog oplosbaar zijn, wat op een zuur karakter dezer lichamen zou wijzen.

Het bleek mij evenwel, dat het eerste lichaam tegen kokende natronloog geheel niet bestand is en dat van het tweede in kokende natronloog, evenals in kokend water, slechts een spoor in oplossing gaat.

[2]) B. **10** (1877), 995 en **19** (1886), 2124.

[3]) H. SALKOWSKI A. **174** (1874), 265; E. HEIM B. **21** (1888), 589; RICHARD HERZ B. **23** (1890), 2538; O. ERNST B. **23** (1890), 3428; R, NIETZKI en KARL ALMENRÄDER B. **28** (1895), 2969; F. MUTTELET A. ch. [7] **14** (1898), 399; JOH. PINNOW en F. WISKOTT B. **32** (1899), 899.

[4]) J. GOTTLIEB A. **85** (1853), 24.

[5]) E. HEIM B. **21** (1888), 589, 2302; Farbwerke vorm

dat hierbij alleen de orthogroep gereduceerd wordt. F. KEHRMANN [1]) deelt echter mede, dat bij de reductie van een drietal 2.4-dinitroanilinen met alcoholische zwavelammonium steeds de beide mogelijke nitroaminoanilinen verkregen werden.

De inwerking van broom werd bestudeerd door HERM. LEYMANN [2]) en door L. M. NORTON en A. W. ALLEN [3]). De eerstgenoemde vond voor twee phenyldinitroanilinen, namelijk methylphenyl- en phenyl-2.4-dinitroaniline, dat twee atomen waterstof door broom vervangen werden. De plaats dezer waterstofatomen werd niet bepaald. Bij de dimethylverbinding verliep (in ijsazijn) de reactie echter anders. In den aanvang had geene substitutie door broom, maar afsplitsing van de alkylgroepen plaats, terwijl het ten slotte verkregen dinitroaniline in monobroomdinitroaniline werd omgezet. Dit laatste maakt het eenigszins waarschijnlijk, dat bij de phenyldinitroanilinen één atoom broom in de genitreerde en het tweede in de niet genitreerde benzolkern was getreden.

Meister LUCIUS & BRÜNING Frdl. **4**, 76; R. NIETZKI en KARL ALMENRÄDER B. **28** (1895), 2969; F. MUTTELET A. ch. [7] **14** (1898), 399; JOH. PINNOW en F. WISKOTT B. **32** (1899), 899; E. DELÉTRA en F. ULLMANN Arch. Sc. Ph. et Nat. Genève [4] **17** (1904), 90.

[1]) B. **28** (1895), 1707.

[2]) B. **15** (1882), 1234.

[3]) B. **18** (1885), 1995.

NORTON en ALLEN verkregen, in tegenspraak met LEYMANN, bij gelijke behandeling met broom van de monomethylverbinding methyl2.4.6-dinitrobroomaniline.

De reactie van rookend salpeterzuur en alkyl-2.4-dinitroanilinen werd het eerst door K. MERTENS [1]) nagegaan. Hij verkreeg uitgaande van dimethyldinitroaniline een bij 127° smeltend geel wit lichaam. VAN ROMBURGH karakteriseerde dit product als pikrylmethylnitramine en bewees, door de bereiding van meerdere dezer lichamen, dat de vorming van een tetranitroproduct zoowel uit mono- als uit dialkyl2.4-dinitroanilinen een algemeen verschijnsel is [2]).

Verdund salpeterzuur geeft met tolyl2.4-dinitroanilinen tri- en tetranitroverbindingen [3]) [4]).

Belangrijk zijn ook de volgende twee reacties van 2.4-dinitroanilinen: de afsplitsing van amine door alkaliën en de oxydatie door CrO_3 [5]).

K. MERTENS [6]) toonde aan, dat uit dimethyl2.4-dinitro-

---

[1]) B. **10** (1877), 995.

[2]) R. **2** (1883), 108, 304; R. **4** (1885), 191; R. **8** (1889) 215; zie ook J. J. BLANKSMA R. **21** (1902), 271.

[3]) F. RÉVERDIN en P. CRÉPIEUX B. **36** (1903), 29.

[4]) Voor de nitratie van phenyl2.4-dinitroanilinen zie men dit proefschrift onder VI.

[5]) Zie inleiding bl. 1 en ook JOH. PINNOW en F. WISKOTT B. **32** (1899), 913.

[6]) B. **10** (1877), 995.

aniline door verhitting met kaliloog gemakkelijk zuiver dimethylamine verkregen wordt. Gelijksoortige afsplitsing van amine onder den invloed van alkaliën werd bij meerdere 2.4-dinitroanilinen waargenomen [1]).

VAN ROMBURGH wees [2]), in verband met de resultaten bij oxydatie met CrO_3 van alkyl2.4-dinitroanilinen door hem verkregen, er op, dat deze reactie meermalen zeer goed kan dienen voor de bereiding van zuivere primaire aminen. Men gaat hierbij dan van het overeenkomstige secundaire amine uit. Dit geeft gemakkelijk met α-broomdinitrobenzol het correspondeerende dialkyl2.4-dinitroaniline, dat men vervolgens met de hiertoe noodige hoeveelheid CrO_3 tot de monoalkylverbinding oxydeert.

Uit deze laatste verbinding wordt ten slotte het primaire amine geheel vrij van secundair of tertiair amine verkregen.

Salpeterigzuur zet, in afgekoelde alkoholische oplossing, methyl- en aethyl2.4-dinitroaniline in de nitrosaminen om [3]); in kokende alcoholische oplossing verandert het 2.4-dinitroaniline tot dinitrobenzol [4]).

---

[1]) HERM. LEYMANN B. **15** (1882), 1235; P. VAN ROMBURGH R. **2** (1883), 35 en 103; 8 (1889), 249; ANDREW BARR B. **21** (1888), 1542.

[2]) R. 8 (1889), 249.

[3]) R. STOERMER B. **31** (1898), 2531.

[4]) RUDNEW Z. **1871**, 202; H. SALKOWSKI A. **174** (1874), 263.

Van p.tolyl2.4-dinitroaniline werd door F. REVERDIN en P. CRÉPIEUX met azijnzuuranhydride de acetylafgeleide bereid [1]).

In de techniek vonden de 2.4-dinitroanilinen weinig toepassing. Door samensmelting met zwavel en zwavelalkaliën kan echter uit 2.4-dinitroaniline eene zwarte kleurstof voor katoen bereid worden [2]).

Hetzelfde lichaam dient ook als uitgangsproduct voor de bereiding van violette kleurstoffen. Hiertoe wordt het gediazoteerd en met dialkylm.-amidobenzolsulfonzuurnatrium samen gebracht [3]).

---

[1]) B. **36** (1903), 29.
[2]) C. **1899** I, 1259; zie ook C. **1900** I, 381.
[3]) Frdl. **4**, 719 en 720.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

HOOFDSTUK I.

Bereiding van aethyl*n*-propylamine, aethyl*i*-propylamine en methyl*n*-propylamine volgens de methode van Hinsberg.

In de literatuur vond ik van elk der bovenstaande drie secundaire aminen slechts één enkele bereidingswijze vermeld.

Iwan Bewad [1]) verkreeg bij inwerking van nitromethaan op zinkaethyl, nevens meerdere andere producten, $(C_2 H_5)$ $(CH_3 CH_2 CH_2)$ NOH en zette dit door reductie in aethyl*n*-propylamine om.

De overeenkomstige isoverbinding was bereid door A. Schuftan [2]) door behandeling van dimethylthiazol in alcoholische oplossing met natrium.

R. Stoermer en Victor Freiherr von Lepel [3])

[1]) J. pr. [2] **63** (1901), 211.
[2]) B. **27** (1894), 1010.
[3]) B. **29** (1896), 2112.

bereidden methyl*n*-propylamine door verhitting van nitrosomethyl*n*-propylaniline met natriumhydroxyde.

Het scheen mij wenschelijker toe, deze bereidingswijzen niet na te volgen, maar de door O. HINSBERG [1]) voor de bereiding van gemengde secundaire aminen gegeven methode op elk dezer gevallen toe te passen.

Gelijk bekend is laat men hierbij, indien bijv. het amine $HNRR_1$ bereid moet worden, eerst het monamine H_2NR op benzolsulfonchloride inwerken; zet vervolgens het op deze wijze gemakkelijk verkregen primaire amide, als kaliumverbinding, door het halogeenalkyl IR_1 in het secundaire amide $C_6H_5SO_2N\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}$ om; en splitst uit dit laatste, door verhitting met sterk zoutzuur op ± 150°, het verlangde gemengde amine af.

Daar deze bereidingsmethode door HINSBERG in zeer uiteenloopende gevallen steeds met goed resultaat was toegepast, bestond er reden ook in de onderhavige gevallen geene bijzondere moeielijkheden te verwachten.

De bereiding van benzolsulfonaethyl*n*-propylamide, uit het aethylamide en propyljodide gaf echter lang niet de bijna quantitatieve opbrengst, die volgens HINSBERG verwacht kon worden.

---

[1]) A. **265** (1891), 178.

Nog minder goed verliep de reactie met isopropyljodide, ook nadat de wijziging was aangebracht om de oplossing van de kaliumverbinding van het benzolsulfonaethylamide vóór de toevoeging van het jodide op een waterbad in te dampen.

Voor de bereiding van het methyl*n*-propylamide bezigde ik eveneens een bijna droge kaliumverbinding en wel die van het methylamide. De opbrengst was hier bevredigend.

Bepaalden zich de bezwaren bij de synthese der secundaire amiden tot het wat omslachtiger worden der methode en een verlies aan jodide, grootere moeielijkheid gaf de splitsing van het aethyl*i*-propylamide met zoutzuur. Hierbij toch werd tevens de isopropylgroep aangetast, zoodat grootendeels in plaats van het gewenschte secundaire amine, aethylamine, het product waarvan oorspronkelijk was uitgegaan, verkregen werd. Voor de bereiding van aethyl*i*-propylamine bleek dus de methode van HINSBERG ongeschikt te zijn.

De splitsingen van de aethyl*n* propyl- en methyl*n*-propylamiden met zoutzuur leverden geene bezwaren op.

Benzolsulfonnormaalpropylaethylamide [1]).

Daar de prijs van aethylamine belangrijk lager is dan die van *n*-propylamine, lag het voor de hand, het eerstgenoemde als uitgangsproduct te bezigen.

Ik begon er dus mede om mij benzolsulfonaethylamide te verschaffen. Dit lichaam, het eerst door VAN ROMBURGH [2]) verkregen, bereidde ik volgens de door dezen gevolgde methode uit 33 % waterige aethylamine en benzolsulfonchloride.

Dit aethylamide werd vervolgens, in eene kleine overmaat van sterke waterige kaliloog opgelost, aan de inwerking van *n*-propyljodide onderworpen [3]) door het gedurende drie uur hiermede, in eene kolf, welke aan een opgaanden koeler verbonden was, in een waterbad te verhitten.

Daarna stoomde ik het resteerende jodide over en schudde vervolgens de vloeistof met aether uit.

---

[1]) Dit lichaam was reeds door IWAN BEWAD (J. pr. [2] **63** (1901), 211) uitgaande van *n*-propylaethylamine bereid. Hij beschrijft het als vloeibaar, maar analyseerde het niet en gaf geene constanten er van aan. Zijn doel was alleen, door middel van de onoplosbaarheid in alkaliën van het amide het secundaire karakter van het door hem verkregen amine aan te toonen.

[2]) R. **3** (1884), 13.

[3]) De toevoeging van een weinig alcohol, welke HINSBERG voorschrijft, had de eerste maal plaats, maar werd later nagelaten, zonder dat dit eenige merkbare stoornis te weeg bracht.

Na verwijdering van den aether bleef eene troebele, lichtgele, in kaliloog onoplosbare olie terug. Het bleek echter, dat de reactie nog niet voleindigd was, daar bij aanzuren der moederloog, nog eene belangrijke hoeveelheid van een product werd afgescheiden, dat oplosbaar was in kali en na omkristallisatie uit alcohol bij 57° smolt, dus als onomgezet aethylamide moest beschouwd worden.

Bij eene volgende bereiding werd daarom de verhitting langer voortgezet en in plaats van het waterbad een oliebad genomen, dat op 110—130° gebracht werd. Tevens bezigde ik eene grootere overmaat van jodide, ongeveer 25 % der theoretische hoeveelheid. Na 13 uur verhitten bevond zich in de kolf eene gele bovenlaag, terwijl het jodide, dat in den beginne zich op den bodem bevond, niet meer te zien was.

De bovenlaag werd in eene scheidtrechter van de rest gescheiden en vervolgens met stoom behandeld ter verwijdering van een weinig er in opgelost jodide.

Een klein deel der onderlaag gaf bij aanzuring eene olie, die na enting met aethylamide vast werd. De reactie scheen dus nog niet voleindigd te zijn.

Het uit de bovenlaag afgescheiden jodide bracht ik daarom weder bij de hoofdmassa, waarna, na toevoeging van versch jodide, bij ongeveer 130° opnieuw gedurende 17 uur verhit werd.

Vervolgens werd stoom doorgeleid om nog aanwezig jodide te verwijderen, waarbij evenals de vorige malen behalve dit eene kleine hoeveelheid van een olieachtig product meeging, dat lichter was dan het jodide, zwaarder dan water en zich bij langdurig blootstellen aan het daglicht niet kleurde.

Dit product, dat in den beginne met het jodide zonk, vormde, nadat dit verwijderd was, eene emulsie. Het bestond waarschijnlijk in hoofdzaak uit amide; deze producten bleken namelijk met waterdamp een weinig vluchtig te zijn.

Het doorvoeren van stoom werd, om zekerheid te hebben, dat alle jodide verwijderd was, voortgezet totdat een vrij groot volumen emulsie, dat evenwel slechts eene onbeteekenende hoeveelheid olie bevatte, was overgegaan.

Na deze bewerkingen bevatte de moederloog slechts eene kleine hoeveelheid donkerbruin gekleurde olie. Zij werd met aether uitgeschud, de aether afgedistilleerd en vervolgens ter verwijdering van onomgezet primair amide de teruggebleven olie met kali uitgeschud, waarbij tevens de bruine kleur verdween. Na wassching met water, werd ze bij de na de eerste verhitting verkregen olie, die eveneens met kali en water behandeld was en de hoofdmassa vormde, gevoegd.

Bij aanzuren van de moederloog praecipiteerde eene bruine olie, waarschijnlijk in hoofdzaak aethylamide, die echter bij enting hiermede niet kristallijn werd. Nadat uit eene voorloopige proef met een deel van de bij de eerste bereiding verkregen olie gebleken was, dat dit product tegen distillatie in vacuo bestand was, werd getracht het op deze wijze nader te zuiveren.

Hierbij ging de olie, op eene kleine voorloop na, voornamelijk uit water bestaande, over tusschen 231° en 229°, terwijl de druk hierbij varieerde tusschen 33 en 26 mM. kwik.

Analyses wezen uit, dat het verkregen product, het gewenschte benzolsulfonaethyl*n*-propylamide was.

0,2950 gr. gaven 16,4 cM³ stikstof bij 18°.
Barometerstand 761,8 mM. bij 17°.
0,5196 gr. gaven 1,0962 gr. CO_2 en 0,3663 gr. H_2O.
0,2814 gr. gaven 0,5936 gr. CO_2 en 0,1978 gr. H_2O.

Gevonden:				Berekend voor:
I	II	III		$C_6H_5SO_2$ N (C_2H_5) (C_3H_7)
—	57,53	57,53	C	58,08
—	7,85	7,82	H	7,55
6,41	—	—	N	6,17

Het s. g., met de balans van Westphal bepaald, was 1,1344 bij 16,5°.

De opbrengst, berekend op het aethylamide, was bevredigend, namelijk ruim 69 % der theoretische.

Pogingen om het product door afkoeling met ijs

en chloorcalcium, of met vast koolzuur en alcohol tot kristallisatie te brengen gaven geen resultaat.

Aethylnormaalpropylamine.

Een deel van het bij de eerste bereiding verkregen secundair amide, werd zonder verdere zuivering met ongeveer 1½ maal zijn volumen sterk zoutzuur 6 uur in een toegesmolten buis op ongeveer 120° verhit. De olie was hierdoor donker gekleurd, maar verder niet veranderd. Vervolgens werd gedurende 6 uur op ongeveer 160° verhit. In de buis was hierna eenige spanning en zij bevatte, behalve waterige vloeistof, eene vuile, teerachtige massa. Het geheel had een eigenaardigen, onaangenamen reuk.

De teerachtige produkten werden met water uitgeloogd en de verkregen loog bij de waterige vloeistof gebracht. Vervolgens werden deze producten ingedampt, met kali alkalisch gemaakt en gedistilleerd.

Het distillaat, opgevangen in alcohol, gaf met α-broomdinitrobenzol, behalve het gewenschte aethyl-*n*-propyldinitroaniline, het inwerkingsproduct van aethylamine: aethyldinitroaniline (sm. p. 112—113°).

Het bleek uit deze voorloopige proef, dat eene verhitting op 120° onvoldoende was. Verder deed de vorming van aethylamine vermoeden, wat ook het geval bleek te zijn, dat in het secundaire amide

aethylamide was opgelost. Eindelijk zou gebruik van goed gezuiverd amide mogelijk de vorming van de teerachtige bijproducten voorkomen.

Het, bij de tweede bereiding verkregen, zuivere aethyl*n*-propylamide werd vervolgens, verdeeld over drie toegesmolten buizen, met ongeveer 2 maal zijn volumen sterk zoutzuur 6 uur op 160—170° verhit. De buizen bevatten hierna eene heldere homogene vloeistof, die slechts licht bruin getint was; spanning was niet aanwezig.

De inhoud der buizen werd ingedampt en vervolgens het amine met kali vrijgemaakt en gedistilleerd. Het ging hierbij tusschen 72° en 85° over. Droging met vaste kali verbeterde ook bij herhaling het kookpunt niet en de stijging was te geleidelijk om bij de aanwezige hoeveelheid stof fractionnair te distilleeren.

Om aan te toonen, dat het verlangde amine verkregen was, werd een deel in het chloorplatinadubbelzout omgezet. Uit water kristalliseerde dit in fraaie, oranjeroode, langwerpige kristallen, die bij 189° onder ontleding smolten [1]). Eene platinabepaling werd verricht.

---

[1]) Bewad geeft als smeltpunt van het chloorplatinadubbelzout van aethyl*n*-propylamine 184—185° op.

0,3934 gr. gaven 0,1315 gr. Pt. Gevonden: 33,42 %.
Berekend voor $\{(C_3H_7)\ (C_2H_5)\ NH\}_2$. $H_2\ Pt\ Cl_6$: 33,36 %.

Het dubbelzout van primair aethylamine werd in de moederloog niet gevonden.

Benzolsulfonaethylisopropylamide.

Bij de bereiding hiervan werd eveneens van benzolsulfonaethylamide uitgegaan.

Het isopropyljodide, dat ik hierop liet inwerken, was volgens W. Markownikoff [1]) uit waterige glycerine, jodium en gelen phosphorus bereid. Zijne methode wijzigde ik later in zooverre, dat ik den phosphorus in een koolzuurstroom deed inwerken, waardoor de reactie belangrijk rustiger verloopt. Verder verhitte ik hierbij de kolf in een waterbad, daar anders de reactie dikwijls eenigen tijd uitblijft, wat soms aanleiding geeft, dat plotseling meerdere na elkaar toegevoegde stukjes phosphorus gelijktijdig gaan inwerken en de reactie te hevig wordt. Ook was in het oorspronkelijke stuk niet vermeld, dat bij het begin van de distillatie, na het toevoegen van den phosphorus, een opbruisen plaats grijpt, dat eenmaal begonnen, ook als men de verhitting onderbreekt, door de reactiewarmte zoo hevig wordt,

---

[1]) A. **138** (1866), 364.

dat een niet onbelangrijk deel van den kolfinhoud door den afkoeler overloopt. Men kan dit verhinderen door, na inzetten der reactie door verhitting, telkens, als de werking te hevig wordt, de temperatuur te matigen door de kolf in een warm waterbad te dompelen.

Aan eene hoeveelheid van het aethylamide, in ruim de berekende hoeveelheid sterke kaliloog opgelost, werd het isopropyljodide in overmaat toegevoegd. Nadat het mengsel 5 uur in een waterbad, met opgaanden koeler, verhit was, werd de gevormde olielaag in een scheidtrechter afgezonderd en vervolgens hieruit het resteerende jodide overgestoomd, waarbij, evenals bij de overeenkomstige bereiding met normaal propyljodide, na het jodide, bij voortduring eene emulsie overkwam, die eene kleine hoeveelheid olie bevatte, die lichter was dan het jodide en zich aan het licht niet kleurde. Dit product bestond waarschijnlijk ook hier in hoofdzaak uit amide.

Uit de resteerende olie kristalliseerden witte kristallen, die in kali oplosten en alzoo het aethylamide bleken te zijn. Door schudden met kaliloog werd daarop al het aethylamide aan de olie onttrokken, waarna het door aanzuring gepraecipiteerd en, in een weinig kali opgelost, weer bij de hoofdmassa gevoegd werd.

Vervolgens verhitte ik deze onder meermalen toevoegen van nieuw jodide nog gedurende 21 uur. Daarna werd het nog aanwezige jodide, verreweg het grootste gedeelte bleek omgezet te zijn, overgestoomd en de vloeistof met aether uitgeschud. De rest gaf bij aanzuring slechts een onbelangrijk praecipitaat. Er was dus bijna geen aethylamide meer als kaliumverbinding aanwezig.

De olie, uit de aetherische oplossing verkregen, werd met kaliloog uitgeschud. Het uitschudsel gaf bij aanzuring nog eene belangrijke hoeveelheid aethylamide. Vervolgens werd deze olie met de vroeger verkregene vereenigd en nog tweemaal met kaliloog gewasschen, waarbij telkens aethylamide verwijderd werd. Hierna werd zij kristallijn. De gevormde kristallen bleken bij verdere behandeling met kaliloog geen aethylamide meer te bevatten.

Het product kristalliseerde uit methylalcohol in groote, heldere, kleurlooze, platte kristallen met het smeltpunt 49—50°, maar was in dit oplosmiddel te zeer oplosbaar om het hiermede definitief te zuiveren. Hetzelfde gold voor aethylalcohol, chloroform, aether, aethylacetaat, tetrachloorkoolstof en aceton. Kristallisatie uit petroleumaether door afkoelen van een warm verzadigde oplossing leidde echter tot het doel. De hieruit verkregen fraaie, middelmatig

groote, witte kristallen smolten constant bij 51—52°.

0,3368 gr. gaven 19,2 cM³ stikstof bij 10,2°.
Barometerstand 738,1 mM. bij 7°.
0,3583 gr. gaven 0,7666 gr. CO_2 en 0,2530 gr. H_2O.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$C_6H_5SO_2$ N (C_2H_5) C_3H_7)
—	58,35	C	58,08
—	7,86	H	7,55
6,61	—	N	6,17.

Het verkregen product was dus het verlangde aethyl*i*-propylamide van benzolsulfonzuur.

De opbrengst liet echter nog veel te wenschen over. Uit het voorgaande blijkt genoegzaam, dat dit hieraan te wijten was, dat het isopropyljodide niet alleen door de kaliumverbinding van het aethylamide in het *i*-propylaethylamide en joodkalium maar tevens voor een belangrijk deel in anderen zin werd omgezet.

Het nalaten van de toevoeging van alcohol, welke Hinsberg opgeeft, was hiervan niet de oorzaak, zooals eene nadere proef uitwees.

Het waarschijnlijkste was, dat het kaliumzout van het amide in waterige oplossing vrij sterk hydrolitisch gesplitst is, waardoor kaliumhydroxyde met het jodide in reactie kon treden.

Deze opvatting vond hierin steun, dat uit het waterige deel van de overstoomsels een product kon gedistilleerd worden, dat bij 96—100° overging. Met

eene Ladenburgsche kolf werd dit gefractionneerd. De fractie, die bij 82,5—99° overging, distilleerde na droging met kaliumcarbonaat bijna geheel bij 80,5—82° en was dus waarschijnlijk isopropylalcohol. Dit laatste distillaat woog 6,8 gram.

Het lag nu voor de hand te trachten de hydrolitische splitsing geringer te maken, door eene zoo geconcentreerd mogelijke oplossing van het kaliumzout te bezigen.

Eene voorloopige proef wees uit, dat de oplossing van het aethylamide in kaliloog tegen indampen op waterbad bestand is.

Volkomen droog krijgt men het product zoo niet gemakkelijk, maar wel in die mate van water ontdaan, dat het bij kamertemperatuur tot eene harde massa stolt.

Met op deze wijze gedroogde kaliumverbinding werden verder door mij meerdere bereidingen verricht. Na ± 6 uur verhitten zag men geen isopropyljodide zich meer in den afkoeler condenseeren en bij uitstoomen van de moederloog bleek ook, dat dit product zoo goed als geheel was omgezet. Langere verhitting bleek dus onnoodig.

Het uitschudden met aether had, waar het hieruit gewonnen product weer met kali uitgewasschen moest worden, geen zin meer en werd dan ook nagelaten.

De opbrengst bedroeg ongeveer 45 % van de uit het aethylamide theoretisch te verkrijgen hoeveelheid. Het verlies aan dit amide was niet groot, daar uit de alkalische loogen het niet omgezette deel door aanzuren kon teruggewonnen worden, maar van het jodide ging meer dan 50 % verloren.

Aethylisopropylamine.

48 Gram benzolsulfon*i*-propylaethylamide op de bovenvermelde wijze bereid, maar niet omgekristalliseerd, werden met 30 cM^3 rookend zoutzuur in toegesmolten buizen $6^1/_2$ uur op 150—170° verhit. De buizen bevatten daarna eene vuil bruine vloeistof en iets groenig zwarte, onopgeloste stof. Bij opening ontsnapte eene kleine hoeveelheid van een brandbaar gas, terwijl de eigenaardige onaangename reuk, bij de ontleding van onzuiver *n*-propylaethylamide met zoutzuur waargenomen, duidelijk merkbaar was.

Op een waterbad werd ingedampt tot dik vloeibaar, eene overmaat vaste kali toegevoegd en gedistilleerd. Hierbij ging een ammoniakachtig riekende basische vloeistof voornamelijk tusschen 60—70° over, welke in alcohol werd opgevangen.

De alcoholische oplossing werd getitreerd en vervolgens de berekende hoeveelheid *α*-broomdinitrobenzol, in kokenden alcohol opgelost, er aan toegevoegd. Met

opgaanden koeler werd gedurende eenige minuten gekookt en vervolgens uit het waarschijnlijk gevormde broomwaterstofzure zout met alcoholische kali het amine weder vrij gemaakt. Deze bewerkingen werden eenige malen herhaald. Als resultaat van de hierbij afgespeelde reacties kreeg ik *niet* het verwachte isopropylaethyl2.4-dinitroaniline, maar eene groote hoeveelheid kristallen, waarvan smeltpunt en gedaante met die van aethyldinitroaniline overeenkwamen.

Door bepaling van het smeltpunt van een mengsel van een weinig van dit product en wat aethyldinitroaniline, uit aethylamine en α-broomdinitrobenzol bereid, werd de identiteit van beide producten aangetoond.

Uit de moederloog verkreeg ik verder eene niet onbelangrijke hoeveelheid van een product, dat op analoge wijze als aethylester van 2.4-dinitrophenol geïdentificeerd werd.

Na afzondering der vermelde stoffen bleef slechts eene vuile massa over, die zich niet verder reinigen liet.

De vorming van het aethyldinitroaniline bewees, dat er ergens eene afsplitsing van de isopropylgroep had plaats gehad. Het moest echter nog uitgemaakt worden, welke stof dit bewerkstelligd had: het zoutzuur, de alcoholische kali, of, schoon dit niet waarschijnlijk was, de geringe hoeveelheid onzuiverheden van het amide.

5 Gram volkomen zuiver amide werden hiertoe met 10 cM^3 rookend zoutzuur gedurende 6 uur verhit, terwijl ditmaal gezorgd werd, dat de temperatuur niet boven 160° steeg. Het reactieproduct was nu homogeen en reuk- en kleurloos. De bruine kleur en de onaangename reuk bleken dus ook hier slechts aan onzuiverheden van het amide te wijten te zijn. Eenige spanning was er echter wel.

Uit den inhoud der buis werden, op gelijke wijze als de vorige maal, de aminen afgezonderd en vervolgens deze in chloorplatinadubbelzout omgezet. Bij kristallisatie uit methylalcohol vormden zich dunne gele blaadjes in relatief groote hoeveelheid. Onder ontleding smolten ze bij 204°. Eene platinabepaling bewees, dat ze het zout van aethylamine waren.

0,2698 gr. gaven 0,1048 gr. Pt. Gevonden: 38,84 %.
Berekend voor $(C_2H_5\ NH_2)_2.\ H_2\ Pt\ Cl_6$: 38,98 %.

Uit de moederloog werden, behalve verdere kristallen van het aethylaminezout, eenige roode prismatische kristallen verkregen.

De groote oplosbaarheid, ook in andere oplosmiddelen, maakte de zuivering van de voorhanden kleine hoeveelheid bezwaarlijk. Een paar der fraaiste kristallen, die verkregen werden, vertoonden het

smeltpunt 179°, dat met het door SCHUFTAN [1]) voor het aethylisopropylaminezout opgegevene, namelijk 180°, genoegzaam overeenkwam. Voor het verrichten van eene platinabepaling moesten ook iets minder zuivere gedeelten van het product gebruikt worden, daar anders de hoeveelheid stof te gering was.

0,1709 gr. gaven 0,0560 gr. Pt. Gevonden: 32,76 %.
Berekend voor $\{(C_2H_5)\ (C_3H_7)\ NH\}_2$. $H_2\ Pt\ Cl_6$: 33,36 %.

Het bleek dus, dat bij de omzetting van het benzolsulfonisopropylaethylamide met zoutzuur wel eenig isopropylaethylamine gevormd wordt, maar dat voor het grootste deel gelijktijdig de isopropylgroep wordt afgesplitst.

Hieruit volgde echter, dat ook bij de eerste proef het secundair amine, zij het dan ook in zeer slechte opbrengst, gevormd was. Het had zich dus bevonden in het alkalisch distillaat, dat ik op broomdinitrobenzol had laten inwerken. De hierbij verkregen producten waren met zoutzuur uitgeloogd. In deze loog kon dus de aanwezigheid van aethyl*i*-propylamine verwacht worden, terwijl tevens mogelijk was, dat in de, na omkristallisatie terugbleven, teerachtige massa isopropylaethyldinitroaniline aanwezig was.

---

[1]) B. **27** (1894), 1010.

Indien het laatste het geval was, zou waarschijnlijk het amine terug te winnen zijn, door het product met kaliloog te koken [1]).

De teerachtige massa werd daarom met eene waterige kaliloog (1 op 2) ongeveer 9 uur gekookt. In het begin zoo, dat alleen amine, op 't laatst zoo, dat ook water overging. Het distillaat werd in zoutzuur opgevangen. Aan deze zoutzure oplossing werd eene overmaat natriumnitriet toegevoegd en daarna 3 uur met opgaanden koeler gekookt. Dit laatste geschiedde om, wanneer, zooals bij het diisopropylamine het geval is [2]), het niet afzetten van eene olie aan het vormen van een nitriet te wijten was, dit in het nitrosamine om te zetten. Er scheidde zich ook hierbij geene olie af. Daarna werd gedistilleerd. Het distillaat rook wel naar nitrosamine, maar bevatte het in zoo geringe mate, dat het zich niet afscheidde.

Het gemengde amine moest zich dus bijna geheel in de zoutzure loog bevinden. Hieraan werd daarom eene overmaat natriumnitriet toegevoegd.

Er scheidde zich echter, ook bij korte verhitting, geene olie af. Het product bleef een dag staan en

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 12.

[2]) K. H. M. VAN DER ZANDE R. 8 (1889), 202.

werd daarna gedistilleerd. Hierbij ging dadelijk eene olie over, terwijl deze zich in de distillatiekolf ook begon af te scheiden. Hoewel ik het nitriet niet afgezonderd heb, mag, meen ik, toch wel aangenomen worden, dat ook hier zich een geval voordoet, dat aan de vorming van het nitrosamine, die van een bestendig nitriet voorafgaat.

Toen geen olie meer overkwam, werden in het distillaat water en nitrosamine gescheiden en daarna het eerste opnieuw aan distillatie onderworpen.

Het nu verkregen distillaat bevatte nog eene niet onbelangrijke hoeveelheid olie. Het nitrosamine bleek alzoo in water vrij oplosbaar te zijn.

Op gelijke wijze voortgaande, werd zooveel mogelijk al het nitrosamine afgezonderd. Op chloorcalcium gedroogd ging het geheel tusschen 182—184° over. De hoofdmassa distilleerde bij 182,5—183,5° (barometerstand 761,8 mM.). Eene noemenswaardige ontleding had niet plaats [1]). De opbrengst was iets meer dan 9 gram. 48 Gram amide komen overeen met ruim 27 gram nitrosamine. De opbrengst was dus slechts 33 % van de theoretische. Daar bij de bereiding van het amide 55 % van het jodide aan bijreacties

---

[1]) SCHUFTAN distilleerde dit nitrosamine in vacuo; het ging bij 11 mM. druk bij 70° over. B. 27 (1894), 1010.

was verloren gegaan, bedroeg het geheele verlies aan dit product niet minder dan 85 %.

Uit het nitrosamine werd daarop door koken met sterk zoutzuur het amine vrijgemaakt. Daar het nitrosamine van diisopropylamine hier tegen bestand is [1]) en de aethylgroep geheel geene neiging tot afsplitsing door zoutzuur vertoont, was het niet te verwachten, dat bij deze bewerking zich nog ongewenschte reacties zouden afspelen.

Uit de verkregen zoutzure oplossing werd, na indampen, met vaste kali het amine vrijgemaakt. Dit ging daarna bij ± 70° over [2]).

De eerst overgaande druppels werden in chloorplatinadubbelzout omgezet. Bij kristallisatie uit methylalkohol kwamen er alleen kristallen overeenkomende met het zout van aethylisopropylamine.

Eene proef om de afsplitsing van het amine uit benzolsulfonaethylisopropylamide door kaliloog te bewerkstelligen gaf geen resultaat. Na ongeveer 4 uur koken met kaliloog (s. g. 1.34) was geen reuk naar amine waar te nemen, en werd ook de geheele hoeveelheid amide onveranderd teruggewonnen.

---

[1]) Van der Zande R. 8 (1889), 202.

[2]) Schuftan geeft als kookpunt van aethylisopropylamine 76° op.

Benzolsulfonmethylnormaalpropylamide.

Het door VAN ROMBURGH [1]) het eerst verkregen benzolsulfonmethylamide diende bij deze bereiding als uitgangsproduct. Deze stof kristalliseert belangrijk lastiger dan de overeenkomstige aethylverbinding en bleef ook ditmaal vloeibaar. Ze was uit benzolsulfonchloride verkregen door dit lichaam bij eene waterige oplossing van methylamine te voegen; vervolgens met eene berekende hoeveelheid getitreerde kaliloog het amine weder vrij te maken uit het gevormde zoutzure zout; op dit amine weder het chloride te doen inwerken en zoo voort te gaan tot op één molecuul amine, één molecuul chloride en één molecuul kali waren toegevoegd.

Na een nacht gestaan te hebben werd de olie afgescheiden en hieraan eene op het gebezigde chloride berekende hoeveelheid kaliloog toegevoegd. Er vormden zich hierbij kristallen van de kaliumverbinding, die bij verwarming oplosten. Het geheel werd op een waterbad ingedampt. Het vormde daarna eene vaste, schijnbaar droge massa.

Terwijl van 95 gr. benzolsulfonchloride was uitgegaan, werd 110 gr. *n*-propyljodide toegevoegd en

---

[1]) R. **3** (1884), 16.

vervolgens op 120° met opgaanden koeler in een oliebad gedurende 11 uur verhit. Daarna stoomde ik het onomgezette jodide over, waarbij evenals bij de vorige bereidingen een spoor amide meeging.

Het teruggeblevene werd met kaliloog gewasschen tot de loog bij aanzuren volkomen helder bleef. Slechts weinig primair amide werd hierbij afgezonderd.

Dat de inwerking van het propyljodide hier zooveel beter geweest was, dan bij de bereiding van de aethyl*n*-propylverbinding vond waarschijnlijk zijn oorzaak daarin, dat ditmaal wel en bij gene bereiding niet, te voren de waterige oplossing van de kaliumverbinding van het amide was ingedampt.

Indien deze veronderstelling juist is, moet de slechte inwerking van isopropyljodide op droog benzolsulfonaethylamidekalium aan de eigenaardige eigenschappen van de isopropylgroep toegeschreven worden.

Het van primair amide gezuiverde product werd vervolgens in vacuo gedistilleerd. Het ging tusschen 184—186° bij 21—24 mM. druk over.

De opbrengst bedroeg 89 gram, d. i. ongeveer 78 % van de theoretische, berekend op het gebruikte benzolsulfonchloride.

Het product werd niet kristallijn. Het soortelijk gewicht was 1.154 bij 8°.

0,2477 gr. gaven 13,8 cM³ stikstof bij 11,6°.
Barometerstand 765,5 mM. bij 12,3°.

Gevonden:		Berekend voor: $C_6H_5SO_2$ N (CH_3) (C_3H_7)
6,66	N	6,58.

Methylnormaalpropylamine.

Een deel van het verkregen benzolsulfonmethyl-*n*-propylamide verhitte ik met een gelijk volumen sterk zoutzuur gedurende 12 uur in toegesmolten buizen op 150—160°. Hierbij vormde zich eene lichtbruine, homogene vloeistof. Overdruk en de, bij gebruik van onzuivere amiden waargenomen, eigenaardige reuk waren niet aanwezig.

Op een waterbad werd ingedampt en vervolgens met vaste kali het amine vrijgemaakt en dit gedistilleerd. Het ging bij ± 60° over, terwijl STOERMER en VON LEPEL [1]) voor het kookpunt van watervrij methyl-*n*-propylamine 62—64° opgeven. Het distillaat werd in alcohol opgevangen.

Bij de inwerking van deze alcoholische oplossing op *α*-broomdinitrobenzol [2]) vond ik geene aanwijzingen voor de aanwezigheid van primair amine.

---

[1]) B. **29** (1896), 2112.

[2]) Zie dit proefschrift bij methyl*n*-propyl2.4-dinitroaniline.

HOOFDSTUK II.

Bereiding van eenige 2.4-dinitroanilinen volgens de methode van Clemm (uit broom2.4-dinitrobenzol).

Aethylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline.

Bij de bereiding van dit product bracht ik eene kleine wijziging in de, bij die voor de meeste andere dinitroanilinen door mij gevolgde methode, in toepassing. Ik woog op ruim één molecuul aethyl*n*-propylamine (bereid uit benzolsulfonaethyl*n*-propylamide) [1]), één molecuul α-broomdinitrobenzol en één molecuul kali af. Het eerste werd met eene niet te groote hoeveelheid alcohol verdund en in een kolfje met opgaanden koeler gebracht, de beide andere producten in kokenden alcohol tot bekende maten opgelost. Deze beide oplossingen voegde ik nu bij gedeelten zóó bij het

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 21.

amine, dat telkens de helft hiervan, door het broomdinitrobenzol, in het broomwaterstofzure zout omgezet, en vervolgens, door de kali, weder uit dit zout werd vrijgemaakt. Telkenmale zorgde ik door koken en schudden voor eene voleindiging van de reactie.

Na afkoelen waren gele kristallen gepraecipiteerd. Uit de aangezuurde moederloog werden verder wat minder zuivere hoeveelheden hiervan verkregen. De opbrengst, 68 % der theoretische hoeveelheid, was minder goed dan verwacht werd. Bij het verwerken van de moederloog kreeg ik den indruk, dat de kali ook op het broomdinitrobenzol onder vorming van eene vuile olie had ingewerkt.

Door eenige malen omkristalliseeren uit methylalcohol verkreeg ik het aethyl*n*-propyl2.4-dinitroaniline in kleine, gele, platte, prismatische kristallen met het constante smeltpunt 54—55°.

0,2168 gr. gaven 30,2 cM³ stikstof bij 14,8°.
Barometerstand 769,2 mM. bij 16,2°.
0,2867 gr. gaven 0,5426 gr. CO_2 en 0,1551 gr. H_2O.
0,2794 gr. gaven 0,5283 gr. CO_2 en 0,1519 gr. H_2O.
0,2564 gr. gaven 0,4862 gr. CO_2 en 0,1414 gr. H_2O.

De beide eerste elementairanalyses werden verricht met open buis en koperoxyd, de laatste in dichte buis met chroomzuurlood.

Gevonden:					Berekend voor:
I	II	III	IV		$C_6H_3(NO_2)_2N\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}$
—	51,61	51,56	51,71	C	52,11
—	6,02	6,05	6,14	H	5,98
16,48	—	—	—	N	16,63.

Methylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline.

Bij eene alcoholische oplossing van methyl*n*-propylamine, bereid uit benzolsulfonmethyl*n*-propylamide [1]), werd per molecuul amine $^1/_2$ molecuul broom2.4-dinitrobenzol gevoegd en het mengsel een half uur met opgaanden koeler op waterbad verhit.

Bij het afkoelen kristalliseerden gele naaldjes uit, die bij 66—69° smolten. Na een enkele omkristallisatie uit kokenden alcohol was het smeltpunt 71—72°. Het bleef bij verder omkristalliseeren constant.

De stof vormde fijne, lichtgele, prismatische kristallen.

Uit aceton kwam ze bij spontane verdamping ook in kleine kristallen.

De opbrengst aan volkomen zuiver product bedroeg 88 %.

Het methyl*n*-propyl2.4-dinitroaniline lost gemakkelijk op in kokenden alcohol en aceton, vrij lastig in kouden alcohol.

0,2435 gr. gaven 35,4 cM³ stikstof bij 11,6°.
Barometerstand 769,8 mM. bij 11°.

Gevonden:		Berekend voor: $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)(C_3H_7)$
17,47	N	17,60.

[1]) Zie dit proefschrift bl. 37.

Isopropyl2.4-dinitroaniline.

Eene alcoholische oplossing van monoïsopropylamine, bereid volgens de methode van H. GOLDSCHMIDT [1]), werd gevoegd bij α-broomdinitrobenzol, opgelost in kokenden alcohol en het mengsel eenige oogenblikken verhit. Bij het bekoelen schoten bladerige, transparante kristallen aan. Door omkristallisatie uit aceton verkreeg ik hieruit het isopropyl2.4-dinitroaniline in fraaie, groote, platte, gele naalden met het constante smeltpunt 94—95°. De moederloogen gaven nog verdere hoeveelheden dezer stof.

Het smeltpunt 95°, voor normaalpropyl2.4-dinitroaniline door VAN ROMBURGH [2]) gevonden, gaf mij aanleiding, de isomerie van dit product en het door mij bereide nader aan te toonen.

Hiervoor bezigde ik eene hoeveelheid *n*-propyl2.4-dinitroaniline, reeds te voren door mij verkregen door oxydatie met CrO_3 volgens VAN ROMBURGH [3]) van de dipropylverbinding, welke zelf uit α-broomdinitrobenzol en dipropylamine bereid was.

Dit monopropyldinitroaniline in zeer fijne gele naaldjes uit kokenden alcohol gekristalliseerd, zag er

---

[1]) B. **20** (1887), 728.
[2]) R. **4** (1885), 191.
[3]) R. **8** (1889), 252.

als saamgeperste gele zijde uit en nam bij herhaald omkristalliseeren telkens weder deze gedaante aan.

Dit uiterlijk kwam niet overeen met dat van de door mij verkregen verbinding, die uit alcohol in blaadjes gekristalliseerd was. Daar echter bij verdere kristallisaties ook dit product een enkele maal uit warmen alcohol in deze gedaante praecipiteerde, kon dit niet als bewijs voor de isomerie gelden.

Het smeltpunt van de *n*-propylverbinding werd door mij iets hooger gevonden, namelijk 96—97°, maar bleef toch te weinig van dat van de vermoedelijke isopropylverbinding verschillen om hieruit eenige conclusie te trekken.

Ik maakte hierop mengsels van beide producten. Het smeltpunt hiervan lag bij ± 70° en was zeer onscherp, waarmede de isomerie der beide verbindingen afdoende was aangetoond.

0,2753 gr. gaven 44,3 cM³ stikstof bij 15,2°.
Barometerstand 751,6 mM. bij 16°.
0,3116 gr. gaven 0,5508 gr. CO_2 en 0,1420 gr. H_2O.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$C_6H_3(NO_2)_2N\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}$
—	48,20	C	47,95
—	5,07	H	4,93
18,56	—	N	18,70.

Uit twee bepalingen van de vriespuntsverlaging in phenol werden voor het moleculairgewicht de waarden 215 en 220 gevonden. Theoretische waarde 225.

Diisopropyl2.4-dinitroaniline.

K. H. M. VAN DER ZANDE [1]) had bij de bereiding van asymmetrische urea, volgens de synthese van WÖHLER, met diisopropylamine slechts eene opbrengst van 15 %, daarentegen met dimethyl-, diaethyl- en di*n*-propylamine bijna de theoretische opbrengsten verkregen.

VAN ROMBURGH nam waar, dat diisopropylamine met eene alcoholische oplossing van pikrylchloride, onder omstandigheden waaronder anders aminen gemakkelijk reageeren, geen diisopropyltrinitroaniline, maar den aethylester van pikrinezuur geeft.

Het bleek nu, dat dit amine ook ten opzichte van *α*-broomdinitrobenzol zich geheel abnormaal gedraagt.

Bijna alle nagegane aminen, waaronder ook het *n*-dipropylamine geven met dit lichaam uiterst gemakkelijk dinitroanilinen. Eene uitzondering vormen slechts de later te vermelden phenylbenzyl-, phenylpropyl- en aethylisopropylaminen. Ik slaagde er echter niet in uit diisopropylamine en *α*-broomdinitrobenzol het overeenkomstige dinitroaniline te verkrijgen.

Het gebezigde diisopropylamine werd volgens de methode van VAN DER ZANDE uit isopropyljodide en

---

[1]) R. 8 (1889), 202.

alcoholische ammoniak bereid. Voor de bereiding van zeer zuiver diisopropylamine, zette deze het eerst verkregene in het nitrosamine om en splitste vervolgens door koken met zoutzuur het amine weder af.

Bij de eerste proef bezigde ik diisopropylamine, waarbij deze omzetting in nitrosamine niet had plaats gehad. Het was zonder voorafgaande droging bij 77—84° overgegaan. (Het kookpunt van zuiver diisopropylamine is 83—84°).

Dit werd in overmaat, vermengd met alcohol, bij α-broomdinitrobenzol (5,7 gr.), in kokenden alcohol opgelost, gebracht, terwijl nog eenige oogenblikken tot koken verhit werd. Er ontstond eene gele kleur, maar veel langzamer dan gewoonlijk; hetzelfde nam ik ook bij de volgende proeven waar. Het mengsel bleef tot den volgenden dag staan en werd toen, om verlies aan amine te voorkomen, met zoutzuur zwak zuur gemaakt. Na vele omkristallisaties verkreeg ik vier verschillende producten: veel onomgezet broomdinitrobenzol, platte, lange, lichtgele naalden, smeltend bij 81° (*a*), oranjeroode prima's, smeltend bij 106—107° (*b*), en eene zeer onzuivere olie, die niet verder te scheiden was.

De hoeveelheid der gele naalden was te gering om er eene analyse van te maken.

Het uiterlijk kwam overeen met dat van den

aethylester van 2.4-dinitrophenol en van monoïsopropyl2.4-dinitroaniline. Het smeltpunt 81° bleef echter bij 3 maal omkristalliseeren uit methylalcohol constant, terwijl de smeltpunten van deze lichamen resp. 86—87° en 94—95° zijn. Ik bepaalde vervolgens de smeltpunten van mengsels van (*a*) en deze twee lichamen. Ze lagen bij ± 70°, wat bewees, dat geen van beide stoffen met (*a*) identiek was. Het is hoogst onwaarschijnlijk, dat dit product het gewenschte diisopropyl2.4-dinitroaniline was. In de eerste plaats, door het smeltpunt in verband met de smeltpunten van de homologe dinitroanilinen [1]) vooral met dat van het *n*-dipropyldinitroaniline. Dit toch is 40°, terwijl de smeltpunten van het monoïsopropyl- en het mono-*n*-propyl2.4dinitroaniline bijna gelijk zijn en bovendien nog dat van de isoverbinding het laagste is.

Een tweede argument is, dat bij de vele volgende proeven, dit product hoogstens in sporen en mogelijk wel in 't geheel niet gevormd werd. Ik vond toch nog eenige malen naalden van gelijken vorm, maar de hoeveelheid was steeds zoo gering, dat, na afzonderen door uitlezen, omkristalliseeren onmogelijk was en dus de identiteit van deze producten met (*a*) niet kon worden aangetoond.

---

[1]) Zie de tabel aan het einde van dit hoofdstuk.

Van het bij 106—107° smeltende product (*b*) was de hoeveelheid juist toereikend voor eene enkele stikstofbepaling.

0,2026 gr. gaven 24,4 cM³ stikstof bij 11°.
Barometerstand 776,7 mM. bij 10°.

Gevonden:		Berekend voor: $C_6H_3(NO_2)_2N(C_3H_7)_2$
14,65	N	15,75.

Ook dit product was dus niet het diisopropyldinitroaniline. Met de vlamreactie werd de afwezigheid van broom aangetoond.

Het uiterlijk van de olie maakt het waarschijnlijk, dat ze tenminste in hoofdzaak uit een mengsel van ontledingsproducten bestond.

Bij de volgende proef gebruikte ik diisopropylamine, dat uit het nitrosamine bereid was en kookte met opgaanden koeler gedurende 45 minuten. Uitgaande van 2 gr. broomdinitrobenzol verkreeg ik 0.2 gr. van een product, dat in uiterlijk geheel met (*b*) overeenkwam. Overigens vond ik slechts broomdinitrobenzol en eene zeer vuile olie. Het onomgezette amine werd teruggewonnen en met 1 gr. broomdinitrobenzol en alcohol in eene toegesmolten buis gedurende $4^1/_2$ uur op 120—130° verhit. Ik verkreeg nu eene verdere hoeveelheid van het op (*b*) gelijkende product, onzuiver ongeveer 0.4 gr., een spoor van fijne, gele

naalden met 't uiterlijk van (*a*), broomdinitrobenzol en olie.

Een overeenkomstig resultaat werd verkregen bij het op dezelfde wijze behandelen van de rest van het bij de tweede proef gebezigde amine.

De meest zuivere gedeelten van de op (*b*) gelijkende producten (*c*) smolten bij 88—89°. Dit verschil met het smeltpunt van (*b*) was reeds eenigszins bevreemdend. Toen verder door omkristallisatie uit een mengsel van methylalcohol en aceton het smeltpunt niet boven 89—90° te brengen bleek, bepaalde ik smeltpunten van mengsels van (*b*) en (*c*). Deze werden bij ± 73° gevonden. De beide producten waren dus niet identiek. Op gelijke wijze bewees ik, dat (*c*) ook niet de aethylester van 2.4-dinitrophenol was.

De analyses van (*c*) toonden aan, dat dit product evenmin diisopropyldinitroanaline was.

0,2099 gr. gaven 26,9 cM³ stikstof bij 16,8°.
Barometerstand 756,1 mM. bij 15°.
0,2044 gr. gaven 0,1295 gr. H_2O.
0,2034 gr. gaven 0,4142 gr. CO_2 en 0,1292 gr. H_2O.

Gevonden:				Berekend voor:
I	II	III		$C_6H_3(NO_2)_2N(C_3H_7)_2$
—	—	55,53	C	53,87
—	7,05	7,07	H	6,42
14,77	—	—	N	15,75.

Eigenaardig is, dat voor het percentage stikstof

van (*b*) en (*c*) overeenkomende waarden gevonden werden. Daar het voorkomen van beide gelijk is en de smeltpunten ook niet veel verschillen, is het niet onwaarschijnlijk, dat zij eene zeer overeenkomstige samenstelling hebben.

Welke deze is, was echter met de geringe hoeveelheid stof, die in mijn bezit was, niet vast te stellen. Eene kleine hoeveelheid met rookend salpeterzuur verhit, gaf na uitstorting in water, eene olie, die bij omkristalliseeren uit alcohol niet vast werd. Bij gelijke behandeling van monoïsopropyl2.4-dinitroaniline wordt gemakkelijk het fraai gekristalliseerde pikrylisopropylnitramine verkregen [1]).

Behalve de genoemde, verrichtte ik nog een viertal proeven, telkens met kleine wijzigingen. Ik gebruikte hierbij een amine, dat met nog meer voorzorgen bereid was. Het volgens MARKOWNIKOFF [2]) bereide isopropyljodide, ging voor verreweg het grootste gedeelte bij 88—90° over, kleinere fracties echter een paar graden hooger. Voor de tweede bereiding van amine had ik nu ook jodide, dat bij 90—92° was overgegaan, gebezigd. Het nitrosamine was toen gedeeltelijk vloeibaar. Het kookpunt 196—199°,

---

[1]) Zie dit proefschrift onder IV.

[2]) Zie dit proefschrift bl. 23.

terwijl VAN DER ZANDE 194,5° opgeeft, wees echter uit, dat de verontreiniging zeer gering was. Nù gebruikte ik echter uitsluitend de fractie 88 - 90° en verkreeg daarmede goed gekristalliseerd nitrosamine, dat na droging boven chloorcalcium, zonder voorafgaande distillatie, bij 45° smolt en dus volkomen zuiver was. (VAN DER ZANDE geeft voor het smeltpunt van diisopropylnitrosamine 46° op).

Merkwaardiger wijze verkreeg ik met het hieruit bereide amine nog onzuiverder reactieproducten dan te voren.

Bij een eerste en tweede proef verhitte ik 10 en 7 uur op ± 130°; bij een derde en vierde 10 en 24 uur in een waterbad op 100°. De hoeveelheden amine, die uit de moederloogen van de eerste en van de derde proef teruggewonnen waren, werden bij de tweede en de vierde proef gebezigd.

Ondanks zeer veelvuldige omkristallisaties, slaagde ik er niet in, behalve broomdinitrobenzol en een paar kleine op (*a*) gelijkende kristallen, één der vroeger gevonden producten af te zonderen. Bij de derde proef verkreeg ik eene zeer kleine hoeveelheid gele blaadjes, die bij 123° smolten en dus noch diisopropyldinitroaniline, noch een der producten (*a*), (*b*) of (*c*) waren.

Dat het diisopropylamine zich ook ten opzichte van

α-broomdinitrobenzol geheel abnormaal gedraagt, is op grond van deze onderzoekingen zeker van allen twijfel ontbloot. Hoe is echter het optreden van vier verschillende omzettingsproducten te verklaren, en ware het niet mogelijk, dat de terugblijvende olie uit diisopropyldinitroaniline bestond?

Het is bekend, dat alkaliën gemakkelijk zoowel op α-broomdinitrobenzol, als op de daarvan afgeleide dinitroanilinen ontledend inwerken. Daar nu diisopropylamine zich bij de inwerking op pikrylchloride als kali gedraagt, is het zeker hoogst waarschijnlijk, dat bij verhitting van α-broomdinitrobenzol en dit amine zich ontledingsproducten zullen vormen.

Het is zeer goed mogelijk, dat enkele hiervan met het amine, met het broomdinitrobenzol of wel onderling tot nieuwe reacties aanleiding geven. Het optreden van meerdere producten behoeft dan ook weinig verwondering te baren en naar ik meen, evenmin, dat bij kleine veranderingen in de omstandigheden, verschillende producten gevormd worden.

De vraag, of het diisopropyl2.4-dinitroaniline zich in de teruggebleven olie bevonden heeft, kan uit den aard der zaak niet beslist ontkennend beantwoord worden. De afscheiding van de verschillende gevonden lichamen was echter zoo buitengemeen moeielijk, dat het hoogst waarschijnlijk is, dat steeds meerdere

hiervan in dit vloeibare product achterbleven, terwijl ook moet verondersteld worden, dat het nog verschillende andere ontledingsproducten bevatte. Indien verder het diisopropyldinitroaniline niet bijzonder lastig kristalliseert, moest eene eenigszins belangrijke hoeveelheid bij de zoo veelvuldige omkristallisaties toch wel één enkele maal gevonden zijn.

We kunnen dus in alle geval de conclusie trekken, dat hoogstens als bijreactie de vorming van dit product bij verhitting van diisopropylamine en α-broomdinitrobenzol in alcoholische oplossing plaats heeft.

Aethylisopropyl2.4-dinitroaniline.

Pogingen tot bereiding van dit product uit α-broomdinitrobenzol en aethylisopropylamine gaven eene derde waarneming over den invloed van de isopropylgroep op de eigenschappen van aminen.

Diisopropylamine had met α-broomdinitrobenzol geen of slechts sporen diisopropyldinitroaniline gegeven; bij het monoïsopropylamine was echter geen abnormaal verloop der reactie waargenomen.

Het was dus nog mogelijk, dat alleen de combinatie van twee isopropylgroepen de aminereacties bemoeielijkt, maar dat eene enkele isopropylgroep hierop geen bijzonderen invloed heeft.

De volgende proeven bewezen nu, dat dit niet het geval is. Een deel van de verkregen alcoholische oplossing van aethylisopropylamine [1]) werd na titratie bij eene kokende oplossing in alcohol van iets minder dan de theoretische hoeveelheid α-broomdinitrobenzol gebracht en het mengsel met opgaanden koeler gedurende eenige minuten tot kokens verhit.

Na grootendeels bekoelen maakte ik, ter voorkoming van verlies aan amine, de nog sterk alkalische oplossing met zoutzuur zwak zuur. Eenigen tijd later praecipiteerden er kristallen van onveranderd broomdinitrobenzol. Uit de moederloog werd verder van dit product nog eene relatief groote hoeveelheid gewonnen.

Overigens verkreeg ik eene oranje olie. Het bleek dus, dat terwijl n-propylaethylamine met α-broomdinitrobenzol glad het aethyl$n$-propyldinitroaniline geeft [2]), isopropylaethylamine abnormaal lastig op dit lichaam inwerkt.

Dit resultaat wordt bevestigd door de vroeger vermelde proef [3]), waarbij ik een mengsel van aethyl- en isopropylaethylamine, onder telkens weder

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 34.

[2]) Bij de op bl. 21 vermelde proef had het mengsel van aethyl- en aethyl$n$-propylamine het broomdinitrobenzol geheel omgezet.

[3]) Zie dit proefschrift bl. 28.

vrij maken van de aminen uit het gevormde broomwaterstofzure zout door toevoeging van kali, op broomdinitrobenzol deed inwerken. Bijna al het secundaire amine bleek hierbij onomgezet gebleven te zijn, terwijl bij eene overeenkomstige bewerking met aethyl*n*-propylamine de reactie in den gewenschten zin verloopen was [1]).

Het is niet onwaarschijnlijk, dat in alle secundaire aminen, de isopropylgroep eene dergelijke vertraging der reactie veroorzaakt. Langs een anderen weg zou mogelijk aan te toonen zijn, dat dit ook bij het primaire isopropylamine, maar dan in zwakkere mate, het geval is.

De rest van het aethylisopropylamine werd, eveneens in geringe overmaat, bij eene alcoholische oplossing van α-broomdinitrobenzol gebracht. Ditmaal kookte ik het mengsel gedurende 2 uur. De tint, eerst lichtgeel, ging hierbij geleidelijk in een vrij donker oranje over.

Het reactieproduct bestond uit een dikke oranje olie. Door oplossen en weder praecipiteeren was deze niet tot kristallisatie te brengen. Ook langdurig staan en afkoelen met een mengsel van zout en ijs of met vloeibaren ammoniak hielpen niet.

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 39.

Om mogelijk eenig inzicht in den aard dezer olie te krijgen, werd eene stikstofbepaling verricht.

0,2386 gr. gaven 33,2 cM³ stikstof bij 14,1°.
Barometerstand 750,4 mM. bij 14°.

Gevonden:		Berekend voor: $C_6H_3(NO_2)_2N(C_2H_5)(C_3H_7)$
16,11	N	16,63

Deze uitkomst kon overeenkomen met eene verontreiniging van 10 % broomdinitrobenzol.

Inmiddels was mij gebleken, dat er een groot verschil bestaat in de oplosbaarheid van mono- en van dialkyl-2.4-dinitroanilinen in sterk zoutzuur. Monomethyl-, aethyl-, *n*-propyl- en isopropyldinitroaniline, lossen zeer bezwaarlijk, ook bij verhitting, in sterk zoutzuur op, terwijl de overeenkomstige dimethyl-, diaethyl-, methylaethyl-, *n*-propylmethyl- en *n*-propylaethylverbindingen dit betrekkelijk gemakkelijk doen.

Een gelijk verschil in oplosbaarheid werd ten opzichte van matig verdund salpeterzuur (s. g. 1,40) voor de mono- en de dimethyl- en aethylverbindingen geconstateerd. Dit feit kan trouwens geen bevreemding wekken, daar verwacht moet worden, dat de invoering van alkylgroepen de basiciteit zal verhoogen.

Het product werd daarop met eene groote hoeveelheid sterk zoutzuur verhit. De oplosbaarheid

was belangrijk geringer dan die der onderzochte dialkylverbindingen. De stof, die terugbleef, en de kristallen, die zich bij bekoeling vormden, bleken in hoofdzaak uit monoaethyl2.4-dinitroaniline te bestaan, zooals de smeltpunten van deze stoffen, na kristallisatie uit alcohol, uitwezen, en verder geconstateerd kon worden, door de bepaling van de smeltpunten van mengsels met de monoaethylverbinding, uit broomdinitrobenzol en aethylamine bereid. De gezamenlijke afgescheiden hoeveelheid monoaethyldinitroaniline bedroeg ± 1 gr., terwijl van 7 gr. broomdinitrobenzol was uitgegaan. Er had dus eene afsplitsing van de isopropylgroep plaats gehad, want, mocht het gebezigde amine ook al sporen van primair aethylamine bevatten, zeker bestond het niet voor zulk een deel hieruit, dat het 1 gr. aethyldinitroaniline kon vormen, zooals de proef met het chloorplatinazout [1]) voldoende had uitgewezen [2]).

Uit de moederloog kon na neutralisatie slechts eene olie teruggewonnen worden, die uit eene alcoholische oplossing zich steeds weder vloeibaar afzette.

De aard van het verkregen inwerkingsproduct van

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 34.

[2]) Over eene afsplitsing der isopropylgroep door zoutzuur zie men dit proefschrift bl. 31.

aethylisopropylamine op α-broomdinitrobenzol kon dus ook op deze wijze niet opgehelderd worden.

De geringe oplosbaarheid in zoutzuur, het niet kristalliseeren en ook de resultaten, bij de inwerking van diisopropylamine verkregen, maakten het echter waarschijnlijk, dat het hoogstens voor een gering deel uit het gewenschte aethylisopropyl2.4-dinitroaniline bestond.

Nog werd eene tweede proef met kortstondige inwerking gedaan. Van 3 gr. broomdinitrobenzol, waaraan, na oplossing in kokenden alcohol, eene kleine overmaat van, uit nitrosamine bereid, amine was toegevoegd, werd gemakkelijk ongeveer 2,5 gr. teruggewonnen.

Het lijdt dus geen twijfel, dat de isopropylgroep ook aan aethylisopropylamine abnormale eigenschappen ten opzichte van de inwerking op α-broomdinitrobenzol verleent.

Methylbenzyl2.4-dinitroaniline.

Aan α-broomdinitrobenzol, opgelost in kokenden alcohol, voegde ik eene alcoholische oplossing van eene geringe overmaat methylbenzylamine (praep. van KAHLBAUM) toe. Het mengsel, dat zich terstond geel kleurde, werd nog eenige oogenblikken tot kokens verhit.

Bij afkoeling praecipiteerde de gevormde verbinding in fraaie, uit plaatjes opgebouwde, vedervormige, gele kristallen. Na afschenken van de vloeistof werden deze met verdund zoutzuur gewasschen. De opbrengst van het verder niet gereinigde product bedroeg 85 % der theoretische. Bovendien won ik uit de moederloog nog eenig minder zuiver product.

Door éénmaal omkristalliseeren uit aceton, verkreeg ik het lichaam in vrij groote, gele kristallen met het smeltpunt 143—144°, dat door verder omkristalliseeren niet meer veranderd werd.

0,2440 gr. gaven 0,5223 gr. CO_2 en 0,1050 gr. H_2O.
0,2180 gr. gaven 27,2 cM³ stikstof bij 13,2°.
Barometerstand 758 mM. bij 14°.
0,2042 gr. gaven 24,9 cM³ stikstof bij 12°.
Barometerstand 765,4 mM. bij 12°.

Gevonden:				Berekend voor:
I	II	III		$C_6H_3(NO_2)_2N\begin{matrix}CH_3\\C_7H_7\end{matrix}$
58,37	—	—	C	58,48
4,79	—	—	H	4,57
—	14,65	14,56	N	14,66.

Eene moleculairgewichtsbepaling, door kookpuntsverhooging in aceton volgens Alfred Lehner, gaf de waarde 268. Theoretische waarde 287.

Methylbenzyl2.4-dinitroaniline is goed oplosbaar in kokenden alcohol, kokend azijnzuur en benzol; wat minder in chloroform en aether.

Aethylbenzyl2.4-dinitroaniline.

Op één molecuul broomdinitrobenzol, opgelost in kokenden alcohol, bracht ik eene alcoholische oplossing van iets meer dan 2 moleculen aethylbenzylamine (praep. van KAHLBAUM). Het mengsel kleurde zich dadelijk geel en werd nog eenige oogenblikken gekookt. Vervolgens maakte ik de oplossing met zoutzuur zwak zuur en verdampte den alcohol op een waterbad. De terugblijvende half vloeibare massa werd met water uitgeloogd en daarna in kokenden alcohol opgelost. Bij het afkoelen scheidde het product zich weder als olie af. Afkoelen met ijs en chloorcalcium bracht deze niet tot kristallisatie. Evenmin werd deze verkregen door herhaald praecipiteeren uit aceton, methylalcohol en benzol door verdampen van het oplosmiddel, en door afkoelen met vast koolzuur en alcohol. Ik liet daarop het product aan zichzelf over. Na twee maanden werd het van zelf kristallijn en zette zich verder bij omkristalliseeren steeds in den kristalvorm af.

Na omkristallisatie uit aceton, methylalcohol, aethylalcohol en chloroform was het smeltpunt nog niet constant. In benzol loste het product te gemakkelijk op. Omkristallisatie uit aether gaf echter zeer fraaie, heldere, lichtgele kristallen met het constante

smeltpunt 72—73°. Bij langzaam verdampen der aetherische oplossing werden gemakkelijk groote kristallen verkregen.

Het product lost, in vergelijking met de meeste andere 2.4-dinitroanilinen, in aether bijzonder gemakkelijk op; in methylalcohol daarentegen, ook bij verhitting, opvallend lastig.

0,3316 gr. gaven 0,7258 gr. CO_2 en 0,1564 gr. H_2O.
0.3069 gr. gaven 34,9 cM³ stikstof bij 10,6°.
Barometerstand 770,1 mM. bij 10°.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$C_6H_3(NO_2)_2N\begin{matrix}C_2H_5\\C_7H_7\end{matrix}$
59,69	—	C	59,74
5,25	—	H	5,02
—	13,74	N	13,98.

Nadat het bovenstaande onderzoek verricht was, maakten G. Schultz, G. Rohde en G. Bosch [1]) melding van een door hen door nitratie van p.nitrosoaethylbenzylaniline, in azijnzure oplossing, met verdund salpeterzuur verkregen aethylbenzyldinitroaniline.

Hetzelfde lichaam werd door hen ook door nitreering van aethylbenzylaniline bereid.

Omtrent de plaats der tweede nitrogroep wordt niets vermeld. Daar voor het smeltpunt van dit

---

[1]) A. 334 (1904), 256.

dinitroaniline 71° opgegeven wordt, terwijl ik voor het aethylbenzyl2.4-dinitroaniline 72—73° vond, mag aangenomen worden, dat beide stoffen identisch zijn.

Benzyl2.4-dinitroaniline.

Aan α-broomdinitrobenzol, opgelost in kokenden alcohol, werd ruim de benoodigde hoeveelheid benzylamine (praep. van E. MERCK) in alcoholische oplossing toegevoegd. Het mengsel verkreeg dadelijk eene gele tint en werd nog even doorgekookt. Bij bekoelen kristalliseerden fijne, gele, prismatische kristallen uit. Deze smolten, na afschenken van de vloeistof en afspoelen met kouden alcohol, bij 113—115° en verkregen door eene enkele omkristallisatie uit een mengsel van alcohol en aceton (kokende alcohol alleen loste het product te lastig op) het constante smeltpunt 115—116°.

0,3205 gr gaven 41,6 cM³ stikstof bij 12°.
Barometerstand 762,3 mM. bij 11,5°.

Gevonden:		Berekend voor: $C_6H_3(NO_2)_2 N \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}$
15,42	N	15,41.

Benzyl2.4-dinitroaniline is oplosbaar in kokende: aethylalcohol, methylalcohol en azijnzuur, benevens in aceton, aethylacetaat, benzol en aether; onoplosbaar in petroleumaether.

Dibenzyl2.4-dinitroaniline.

Dit product was reeds door JOH. PINNOW en F. WISKOTT [1]) bereid door nitratie van dibenzylaniline, in ijsazijn opgelost, bij 30° met rookend salpeterzuur. Als het smeltpunt wordt door hen opgegeven 106°.

Door mij werd het verkregen, door dibenzylamine eenige minuten op α-broomdinitrobenzol in kokende alcoholische oplossing te laten inwerken.

Bij het bekoelen kristalliseerde het product in fijne, gele naalden, die bij ongeveer 102° smolten. De opbrengst was zeer goed. Na omkristalliseeren uit alcohol, vond ik het smeltpunt 104—105°. Dit werd door vérder omkristalliseeren niet meer veranderd.

De moederloog bleek slechts weinig product te bevatten.

Methylphenyl2.4-dinitroaniline.

Dit lichaam is het eerst verkregen door HERM. LEYMANN [2]) door verhitting van twee moleculen di- of één molecuul monomethylaniline met α-broomdinitrobenzol onder toevoeging van chloorzink en later

---

[1]) B. **32** (1899), 913.
[2]) B. **15** (1882), 1235.

bereid door FRITZ REITZENSTEIN [1]) door verhitting op een waterbad van gelijke moleculen monomethylaniline en α-chloordinitrobenzol. Beiden gaven voor deze verbinding het smeltpunt 167° op.

Ik bereidde mij dit product uit eene kokende alcoholische oplossing van één molecuul α-broomdinitrobenzol en twee moleculen monomethylaniline. De opbrengst was zeer goed. Voor het smeltpunt vond ik 166—167°.

Bij bepaling van de kookpuntsverhooging in aceton volgens de methode van ALFRED LEHNER [2]), stuitte ik op het bezwaar, dat de, bij het inbrengen aan den wand van het toestel gekleefde, stof niet voldoende door den gecondenseerden damp werd opgelost.

Indien men de te onderzoeken stof niet eerst in den pastillevorm brengt, is deze methode dan ook alleen toe te passen bij stoffen, die zeer gemakkelijk in het gebruikte oplosmiddel in oplossing gaan.

Ook in benzol bleek het methylphenyl2.4-dinitroaniline voor bepalingen van kookpuntsverhooging of vriespuntsverlaging, te lastig op te lossen.

Eene bepaling van de vriespuntsverlaging in phenol gaf mij voor het moleculairgewicht de waarde 246, terwijl de theoretische waarde 273 is.

---

[1]) J. pr. [2] **68** (1903), 255.

[2]) B. **36** (1903), 1107.

Aethylphenyl2.4-dinitroaniline.

Eene geringe overmaat van monoaethylaniline (praep. van KAHLBAUM) werd gebracht bij α-broomdinitrobenzol, dat in kokenden alcohol was opgelost, en het mengsel vervolgens op een waterbad ingedampt. De resteerende roode olie nam na uitloogen met verdund zoutzuur den kristallijnen vorm aan. Omgekristalliseerd uit aceton, vormde het product middelmatig groote, schoone, roode kristallen met een constant smeltpunt 95°. Daar aceton de stof te sterk bleek op te lossen, werd verder uit alcohol of uit een mengsel van alcohol en aceton gekristalliseerd.

De opbrengst aan zuiver product was ongeveer 90 % van de theoretische.

0,2879 gr. gaven 35,6 cM³ stikstof bij 11,8°.
Barometerstand 764,6 mM. bij 11,5°.
0,3741 gr. gaven 0,8061 gr. CO_2 en 0,1639 gr. H_2O.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$C_6H_3(NO_2)_2N\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}$
—	58,76	C	58,48
—	4,87	H	4,57
14,75	—	N	14,66.

Een moleculairgewichtsbepaling, door kookpuntsverhooging in aceton volgens ALFRED LEHNER, gaf de waarde 263. Theoretische waarde 287.

Nadat deze bewerkingen waren geschied, verscheen

eene publicatie van E. Delétra en F. Ullmann [1]) over de bereiding van dit lichaam uit α-chloordinitrobenzol, aethylaniline en natriumacetaat. Voor het smeltpunt werd door hen 97,5° gevonden.

Normaalpropylphenyl2.4-dinitroaniline.

Voor ik tot de bereiding van dit product kon overgaan, moest ik mij eerst het benoodigde monopropylaniline verschaffen. Het eerst volgde ik hiertoe de methode van Paul Hepp voor de bereiding van monoalkylanilinen [2]). Deze bestaat hierin, dat men bij 25 deelen over natrium gedroogd xylol, 4 deelen acetanilide en 1 deel natrium brengt; door verhitting op 130° aan opgaanden koeler de natriumverbinding van het acetanilide zich doet vormen en ten slotte hierop in dezelfde vloeistof eene overmaat van alkyljodide doet inwerken.

Ik verkreeg hierbij geene goede resultaten. Begint methyljodide reeds bij kamertemperatuur op de natriumverbinding van acetanilide in te werken, bij propyljodide bleef onder deze omstandigheden elk spoor van reactie uit. Daarom werd de kolf weder in het oliebad geplaatst en dit zeer langzaam verhit.

---

[1]) Arch. Sc. Ph. et Nat. Genève [4] **17** (1904), 90.
[2]) B. **10** (1877), 327.

De reactie trad eerst in, toen de temperatuur 160° bereikt had. Zij verliep daarna, terwijl de kolf uit de olie gelicht was, snel, maar niet overmatig heftig. Ter voleindiging werd gedurende eenigen tijd tot koken van de xylol verhit. Daarna werd achtereenvolgens: de hoofdmassa van de xylol door distillatie verwijderd, door koken met alcoholische kali gedurende 8 uur het anilide verzeept, de alcohol afgedistilleerd, het residu met zoutzuur aangezuurd en de rest van de xylol met stoom overgejaagd.

Bij de laatste bewerking ging, behalve xylol, eene bruine, stinkende olie zeer langzaam over. Nadat het overstoomen geruimen tijd was voortgezet, zonder dat er, nadat de xylol verwijderd was, eenige verandering was ingetreden, werd de moederloog, waarin zich reeds eenige olie bevond, alkalisch gemaakt en de gevormde olie, na scheiding van de waterige rest, gedistilleerd.

Van de fractie, die boven 215° overging, liet ik een deel op de berekende hoeveelheid α-broomdinitrobenzol inwerken. Ik vond hierna slechts onveranderd broomdinitrobenzol en eene groote hoeveelheid van de afgeleide van gewoon aniline.

De proef werd daarna herhaald. Nu voerde ik echter, om meer inzicht te krijgen in den aard der verkregen stinkende olie, dadelijk, nadat het jodide had ingewerkt, stoom door. Hierbij ging, behalve de

xylol, weder eene onaangenaam riekende olie zeer langzaam over. Indien de reactie goed verloopen ware, zouden alleen propylacetanilide, joodnatrium, xylol en een restje propyljodide aanwezig geweest zijn en dus alleen xylol en propyljodide zijn overgegaan. Het overstoomen werd zeer lang voortgezet, maar bleek tot geen resultaat te leiden.

Uit deze proeven moet afgeleid worden, dat propyljodide eerst bij belangrijk hoogere temperatuur dan methyljodide op de natriumverbinding van acetanilide inwerkt en dat bij deze temperatuur de reactie niet meer in den goeden zin verloopt.

Hierna paste ik de methode toe, volgens welke door Amé Pictet en P. Crépieux [1]) het propylaniline verkregen was: namelijk door op één molecuul formanilide, in alcoholische oplossing, één molecuul propylbromide en één molecuul kaliumhydroxyde te laten inwerken. In plaats van propylbromide bezigde ik echter propyljodide.

Het mengsel werd op een waterbad verhit. Spoedig trad de reactie in, die verder vanzelf verliep [2]). Voor de zekerheid verwarmde ik nog eenigen tijd na.

---

[1]) B. **21** (1888), 1106.

[2]) Neemt men in plaats van *n*-propyljodide isopropyljodide, dan treedt de reactie lastiger in, gaat bij onderbreking der verhitting niet verder en verloopt slechts voor een gering gedeelte in den gewenschten zin.

De loog werd van het gevormde joodkalium afgeschonken en het formanilide, niet eerst afgescheiden, maar dadelijk, door 8 uur verhitten met alcoholische kali, verzeept. Vervolgens zuurde ik met zoutzuur aan, dampte in, voegde eene overmaat kali toe en scheidde het aniline van de loog. Na een dag met vaste kali in aanraking te zijn geweest, werd het aniline, na verwijdering der nog gevormde loog, fractionnair gedistilleerd. Een weinig ging beneden 213° over, dan kwam eene fractie (8 gr.) bij 213—216°, vervolgens eene (24 gr.) bij 216—218°, waarna slechts een klein restje in de kolf terugbleef. Ik was van 60 gr. goed gekristalliseerd formanilide uitgegaan.

Bij eene voorloopige bereiding van het propylaniline langs dezen weg, had ik eene fractie verkregen, die bij 212—218° overging. Deze had ik op de berekende hoeveelheid α-broomdinitrobenzol in kokende alcoholische oplossing laten inwerken. Van het gebezigde broomdinitrobenzol kreeg ik hierbij het grootste deel terug, terwijl verder ook wat van de aniline-afgeleide werd afgezonderd.

Het niet omgezette aniline werd uit de moederloog afgescheiden en opnieuw gedistilleerd. Het ging nu bijna geheel tusschen 215—217° over. Dit liet ik opnieuw op broomdinitrobenzol inwerken, dat ik ook

nu weder bijna geheel onveranderd terugkreeg, terwijl slechts eene kleine hoeveelheid van het gewenschte propylphenyldinitroaniline gevormd was.

Hieruit volgt, dat propylaniline veel lastiger dan methyl- en aethylaniline [1]) op broomdinitrobenzol inwerkt. Want was het nog eenigszins mogelijk het onomgezet blijven van broomdinitrobenzol bij de eerste inwerking daaraan toe te schrijven, dat in hoofdzaak dipropylaniline aanwezig was [2]), hoewel het kookpunt hiervan 238—241° is [3]), bij de herhaalde inwerking was dit niet het geval. Indien we toch van weinig propylaniline en van veel dipropylaniline waren uitgegaan, zou bij gemakkelijke inwerking van het eerste product reeds de eerste maal dit geheel omgezet moeten zijn.

Met het oog op deze moeielijke inwerking van het propylaniline op α-broomdinitrobenzol, liet ik nu deze op gewijzigde manier plaats grijpen. Ik verhitte het aniline met de berekende hoeveelheden broomdinitrobenzol en natriumacetaat, alsmede een weinig alcohol, in een drukfleschje gedurende 7 en bij eene tweede

---

1) Zie dit proefschrift bl. 61 en 63.

2) Het dipropylaniline zou gevormd kunnen zijn, indien verzeeping van de formaniliden door de alcoholische kali had plaats gehad, vóór dat alle jodide was omgezet.

3) E. Nölting, Monit. Scientif. [3] **13**, 39.

bereiding gedurende 23 uur in een waterbad op 100°. Beide keeren bleef een groot gedeelte van het broomdinitrobenzol onomgezet.

De eerste maal bezigde ik de fractie, die bij 213—216° was overgegaan. Het verkregen product bevatte nog veel van de phenylverbinding, welke zeer lastig van de propylphenylverbinding af te zonderen was. Het beste ging 't nog door langzame verdamping van eene oplossing in een mengsel van methylalcohol en aceton, waaruit zich beide producten in vrij groote kristallen afscheiden; door deze zoo goed mogelijk uit te zoeken, kon na omkristallisatie een zuiver product verkregen worden. De opbrengst was echter gering.

Beter resultaat gaf de tweede bereiding waarbij 11 gr. van de derde fractie gebezigd werd. De moederloog werd aangezuurd met zoutzuur, waarna ik veel water, ter praecipitatie van het dinitroaniline en ter verwijdering van het onomgezette aniline toevoegde. De verkregen olie gaf, na omkristallisatie uit methylalcohol, het propylphenyl2.4-dinitroaniline, vrij van broomdinitrobenzol en phenyldinitroaniline.

Na nogmaals uit methylalcohol en vervolgens uit methylalcohol-aceton gekristalliseerd te zijn, was het product zuiver. De hoeveelheid bedroeg 4,6 gr.

Uit de moederloogen werden nog ongeveer 2 gram

zuiver product gewonnen. Deze bevatten verder broomdinitrobenzol en een weinig van de aniline-afgeleide.

Propylphenyl2.4-dinitroaniline heeft het smeltpunt 73—74°. Het kristalliseert meestal in blaadjes. Eén enkele maal verkreeg ik het uit verdund azijnzuur in fijne naalden. De kleur wijkt af van die der andere bekende phenyl2.4-dinitroanilinen, die allen schitterend rood zijn. Ze is voor grootere kristallen vuil bruin, voor zeer dunne blaadjes of naaldjes geel met groenen glans.

Gesmolten, verkrijgt het product echter weder de fraai roode kleur der andere phenyldinitroanilinen. Ook de oplossingen in verschillende vloeistoffen zijn rood.

Het is makkelijk oplosbaar in aceton, benzol, ijsazijn en bij verwarming in methylalcohol, aethylalcohol en chloroform; weinig oplosbaar in aether.

0,2128 gr. gaven 25,9 cM³ stikstof bij 17,2°.
Barometerstand 765,3 mM. bij 18,3°.
0,2205 gr. gaven 0,4833 gr. CO_2 en 0,1055 gr. H_2O.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		C_6H_3 $(NO_2)_2$ N (C_6H_5) (C_3H_7)
—	59,77	C	59,74
—	5,32	H	5,02
14,16	—	N	13,98.

Benzylphenyl2.4-dinitroaniline.

De berekende hoeveelheid benzylaniline (praep. van KAHLBAUM) werd met α-broomdinitrobenzol, in alcoholische oplossing, op een waterbad verhit. Iets minder snel dan bij de overeenkomstige bereidingen met aethyl- en methylaniline trad eene roode verkleuring op. De verhitting werd voortgezet, tot de alcohol verdampt was. Er bleef eene donkere olie terug, die bij toevoeging van zoutzuur overging in eene rood-gele kristalmassa. Deze werd uitgeloogd met aangezuurd water en vervolgens uit kokenden alcohol omgekristalliseerd. Hierbij verkreeg ik voornamelijk onveranderd broomdinitrobenzol en verder eene kleine hoeveelheid van een schoon rood, bij 166—167° smeltend, product. Daar dit smeltpunt overeenkwam met dat van de methylphenylverbinding, bepaalde ik het smeltpunt van een mengsel van deze twee lichamen. Dit werd ongeveer 20° lager gevonden. De beide producten waren dus niet identiek en de verkregen stof was waarschijnlijk het gewenschte benzylphenyl2.4-dinitroaniline. De opbrengst was echter buitengewoon slecht, zoodat naar eene gewijzigde bereidingsmethode werd gezocht.

Het eerst werd nagegaan of verhooging der temperatuur op de reactie een gunstigen invloed uitoefende.

Hiertoe verhitte ik 2,1 gr. broomdinitrobenzol, 3,3 gr. benzylaniline en wat alcohol ongeveer 24 uur in een toegesmolten buis op 130—150°. Bij opening der buis bleek er geen overdruk te zijn, maar de inhoud bestond, behalve uit alcohol, uit eene vuil-zwarte massa, die lastig in alcohol, iets beter in aceton en makkelijk in chloroform oplosbaar was en waaruit geen enkel eenigszins zuiver product kon verkregen worden. Er had dus ontleding plaats gehad.

Daar benzylaniline slechts weinig basisch is, kon het ongunstige verloop der reactie tot oorzaak hebben, dat dit aniline het gevormde broomwaterstof onvoldoende bond. Daarom werd bij een volgende proef bariumcarbonaat toegevoegd, terwijl tevens als oplosmiddel, in plaats van aethylalcohol, een hooger kokende vloeistof, namelijk amylalcohol gebezigd werd. Ook dit gaf een geheel negatief resultaat. Na 1½ uur koken, vond ik slechts een vuile massa van ontledingsproducten.

Iets beter slaagde een vierde proef, waarbij gelijke moleculen broomdinitrobenzol en benzylaniline weder in kokenden aethylalcohol, maar nu onder toevoeging van eene berekende hoeveelheid pyridine, als zuuronttrekkend middel, werden opgelost en het mengsel op een waterbad verhit werd, totdat de alcohol verdampt was. Ik verkreeg weder een rood product, dat met

het de eerste maal verkregene identiek bleek te zijn. De opbrengst, ongeveer 0,4 gr., terwijl van 5 gr. broomdinitrobenzol was uitgegaan, was echter niet bevredigend.

Bij een volgende proef liet ik de beide uitgangsproducten in eene oplossing van uitsluitend pyridine op elkaar inwerken. Daar hierbij veel ontledingsproducten ontstonden, bleek ook deze methode ongeschikt te zijn [1]).

Ten slotte werd de toevoeging van eene berekende hoeveelheid natriumacetaat aan de alcoholische oplossing van gelijke moleculen der uitgangsproducten beproefd. De eerste maal kookte ik het mengsel gedurende 6 uur met opgaanden koeler, de tweede maal verhitte ik dit 7 uur in een drukfleschje in het waterbad. Respectievelijk verkreeg ik hierbij ± 1 en 0,8 gr., uit 10 en 5 gr. broomdinitrobenzol. Ontledingsproducten worden bij het volgen van deze methode niet gevormd. Langer duur van verhitting zal de opbrengst ongetwijfeld doen stijgen.

De scheiding van het gevormde dinitroaniline en de groote hoeveelheden onveranderde uitgangsproducten, bracht ik ten uitvoer door behandeling met kokenden alcohol, waarin het product slechts weinig

---

[1]) Vergelijk Th. Zincke A. **333** (1904), 311.

oplosbaar bleek te zijn. Door vervolgens uit aceton om te kristalliseeren verkreeg ik het benzylphenyl-2.4-dinitroaniline volkomen zuiver. Het is hierin bij verwarming, schoon veel minder dan de meeste andere dinitroanilinen, goed oplosbaar en kristalliseert er uit in zeer schoone, kleine, roode kristallen, die bij volledige zuiverheid scherp bij 168° smelten.

0,3138 gr. gaven 32,4 cM³ stikstof bij 10°.
Barometerstand 745,5 mM. bij 8°.
0,2173 gr. gaven 0,5201 gr. CO_2 en 0,0903 gr. H_2O.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$C_6H_3(NO_2)_2N\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\end{matrix}$
—	65,27	C	65,27
—	4,62	H	4,34
12,11	—	N	12,05.

TABEL van de smeltpunten der nu bekende 2.4-dinitroanilinen [1]).

	Smeltpunt.
2.4-Dinitroaniline	175°
Methyl2.4-dinitroaniline	178°
Aethyl2.4-dinitroaniline	113—114°
n-Propyl2.4-dinitroaniline	96—97°
Isopropyl2.4-dinitroaniline	94—95°
Isobutyl2.4-dinitroaniline	80°
n-Hexyl2.4-dinitroaniline	38,25—39,25°
Allyl2.4-dinitroaniline	75—76°
Dimethyl2.4-dinitroaniline	87°
Diaethyl2.4-dinitroaniline.	80°
Di*n*-propyl2.4-dinitroaniline	40°
Methylaethyl2.4-dinitroaniline . . .	59°
Methyl*n*-propyl2.4-dinitroaniline . .	71—72°
Aethyl*n*-propyl2.4-dinitroaniline . .	54—55°
Benzyl2.4-dinitroaniline	115—116°
Methylbenzyl2.4-dinitroaniline . . .	143—144°

[1]) Zoo veel mogelijk nam ik voor deze tabel de door mij zelf gevonden smeltpunten, en vermeldde overigens de verschillende opgegeven waarden.

	Smeltpunt.
Aethylbenzyl2.4-dinitroaniline	72—73°
Dibenzyl2.4-dinitroaniline	104—105°
Phenyl2.4-dinitroaniline	156—157°
Methylphenyl2.4-dinitroaniline	166—167°
Aethylphenyl2.4-dinitroaniline	95°
n-Propylphenyl2.4-dinitroaniline . . .	73—74°
Benzylphenyl2.4-dinitroaniline	168°
Diphenyl2.4-dinitroaniline	206—207°
Orthotolyl2.4-dinitroaniline	129° [1])
Metatolyl2.4-dinitroaniline	159° (161°)
Paratolyl2.4-dinitroaniline	137° (135°)
Methylorthotolyl2.4-dinitroaniline . . .	155°
Aethylorthotolyl2.4-dinitroaniline . . .	114°
Aethylparatolyl2.4-dinitroaniline . . .	120°
α-Naphtyl2.4-dinitroaniline	190,5°
β-Naphtyl2.4-dinitroaniline	169,5° (179°)

---

[1]) Van dit lichaam bestaat eene gele en eene oranje modificatie. De laatste gaat echter reeds bij verhitting beneden het smeltpunt in de eerste over. F. Reverdin en P. Crépieux B. 36 (1903), 29.

Ik verkreeg gemakkelijk de oranjeroode modificatie door geconcentreerde oplossingen in kokenden alcohol rustig te laten afkoelen.

HOOFDSTUK III.

Oxydatie van 2.4-dinitroanilinen met chroomzuuranhydride.

Ten einde na te gaan, of het opvallend verschil in oxydeerbaarheid door chroomzuuranhydride in azijnzure oplossing van twee ongelijke, aan de aminostikstof van 2.4-dinitroanilinen gesubstitueerde, groepen bij de methylaethylverbinding [1]) een op zichzelf staand verschijnsel is, en verder, zoo mogelijk, eenig verband tusschen de oxydeerbaarheid en den bouw van eene groep op te sporen, onderwierp ik meerdere dergelijke verbindingen aan de oxydatie met CrO_3.

Men kon verwachten, vooral groote verschillen te vinden tusschen groepen: CH_3 en CH_2R, CH_3 en $CHRR'$ of CH_2R en $CHRR'$; en minder belangrijke tusschen groepen: CH_2R en CH_2R', vooral wanneer

[1]) Zie dit proefschrift bl. 2.

het onderscheid tusschen R en R′ alleen in de lengte van de keten gelegen was.

Mijn onderzoek bleef vooralsnog tot het eerste en het laatste geval beperkt, daar ik er tot nu toe niet in slaagde mij de alkylisopropyldinitroanilinen, die ik mij voorgesteld had hierbij te gebruiken, te verschaffen.

Het eerst werden de *n*-propyl- en de aethylgroepen op deze wijze onderling vergeleken, waarbij bleek, dat hier geen verschil in oxydeerbaarheid aan te toonen was.

Vervolgens werden de methyl- en de aethylgroep eerst met de benzyl- en dan met de phenylgroep gecombineerd, om, zoo mogelijk, het verschil in oxydeerbaarheid van deze alkylgroepen nader te constateeren.

Bij 2.4-dinitroanilinen met eene ongenitreerde phenylgroep bleek de oxydatie een ander verloop te hebben dan bij de uitsluitend alkylgroepen bevattende verbindingen. Er had eene rijkelijke vorming van kooldioxyde plaats en de reactieproducten vormden een niet op eenvoudige wijze te scheiden mengsel. De proeven met deze lichamen gaven hierdoor geene bruikbare resultaten. Alleen kon geconstateerd worden, dat de phenylgroep niet belangrijk minder gemakkelijk dan de aethylgroep, door CrO_3 aangegrepen wordt.

De combinaties met de benzylgroep beantwoordden slechts ten deele aan het gestelde doel, daar alleen bij de methylbenzylverbinding eenig quantitatief verschil te constateeren was. In de beide gevallen werden de twee mogelijke monoverbindingen gevonden.

Het feit, dat bij de oxydatie van methylbenzyldinitroaniline ook benzyldinitroaniline verkregen was, deed intusschen de vraag rijzen, of soms niet bij de oxydatie van methylaethyldinitroaniline tevens een weinig van de aethylverbinding gevormd wordt.

De proef met deze stof werd daarom met eene grootere hoeveelheid herhaald en werkelijk kon nu uit de reactieproducten eenig aethyldinitroaniline afgezonderd worden.

Ten slotte werd ook nog methyl*n*-propyldinitroaniline aan oxydatie onderworpen, waarbij, wel is waar, alleen de methyl- en niet de propylverbinding gevonden werd, maar toch de hoeveelheid methyldinitroaniline, die afgezonderd kon worden, een te gering gedeelte van de totale hoeveelheid der oxydatieproducten uitmaakte, dan dat men, uit deze proef alleen, tot de meerdere bestendigheid van de methylgroep zou kunnen besluiten.

De aanwezigheid van lager smeltende, in zoutzuur zeer weinig oplosbare producten, maakte het niet

onwaarschijnlijk, dat ten deele ook de propylverbinding gevormd was.

Bij al deze proeven is in 't oog te houden, dat theoretisch steeds al de mogelijke oxydaties plaats grijpen, dat wil zeggen: in een dinitroaniline met de groepen R en R′ worden steeds zoowel R als R′ geoxydeerd en dat zoowel in het uitgangsproduct als in de eerst gevormde oxydatieproducten. Men heeft dus steeds al de volgende reacties:

$$C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \rightarrow C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$$

$$C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \rightarrow C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}H\\R'\end{matrix}$$

$$C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}R\\H\end{matrix} \rightarrow C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

$$C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}H\\R'\end{matrix} \rightarrow C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Bovendien zal, als men geen te groote overmaat aan CrO_3 bezigt, wat met het oog op de vorming van $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ weder ongewenscht is, ook eenig uitgangsproduct onaangetast blijven.

In de oxydatieproducten zijn dus telkens, behalve de bezwaarlijk te vermijden ontledingsproducten, niet minder dan vier homologe stoffen aanwezig.

Omtrent de keuze van de hoeveelheid oxydatie-

middel valt op te merken, dat deze alleen empirisch bepaald kan worden, daar men, na de afsplitsingen van de alkylgroepen, nog oxydatie van aldehyden tot zuren verkrijgt.

Al deze bezwaren maken, dat slechts zeer groote verschillen in oxydeerbaarheid van twee groepen langs dezen weg aan te toonen zijn en dit nog alleen, wanneer er tevens groote verschillen in de oplosbaarheid der gevormde oxydatieproducten bestaan.

Deze combinatie van gunstige omstandigheden, deed zich, bij de onderzochte gevallen, alleen voor bij methylaethyl- en bij methylbenzyldinitroaniline en zoo waren dit de eenige, waarbij een verschil in oxydeerbaarheid der twee verschillende groepen kon aangetoond worden.

A. Oxydatie van dinitroanilinen met twee verschillende alkylgroepen.

a. *Aethylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline.*

4 Gr. aethyl*n*-propyl2.4-dinitroaniline (bereid uit aethyl*n*-propylamine en *α*-broomdinitrobenzol [1]) en

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 38.

4 gr. CrO_3 werden in kokend ijsazijn opgelost en daarna de tweede oplossing langzamerhand en onder goed omschudden bij de eerste gebracht. Eene vrij heftige opbruising had bij iedere toevoeging plaats.

Ter voleindiging der reactie, werd het mengsel nog even gekookt. Een weinig vloeistof, die hierbij overging, ving ik, onder afkoeling met ijs, op. In dit distillaat was met ammoniakale zilveroplossing en met kaliloog gemakkelijk de aanwezigheid van aldehyden aan te toonen.

Vervolgens stortte ik het reactieproduct in veel water uit. Er vormde zich een geel kristallijn praecipitaat. Dit werd van de groene loog gescheiden, in een kokend mengsel van alcohol en aceton opgelost, en warm van eene kleine, bruine verontreiniging afgefiltreerd. Uit de oplossing kwamen gelijktijdig prismatische, oranje kristallen en lichtgele, fijne naalden. Er bestond tusschen de hoeveelheden van beide geen opvallend verschil. De eerste hadden het uiterlijk van aethyl-, de laatste dat van propyldinitroaniline. Door uitzoeken werden ze in hoofdzaak gescheiden en smolten daarna respectievelijk bij 94° en bij 79°, dus reeds dadelijk hooger dan het uitgangsproduct, waarvan het smeltpunt 54—55° is.

Het verder zuiveren der twee producten ging,

tegen de verwachting in, uiterst bezwaarlijk. Bij omkristallisatie uit verschillende oplosmiddelen verbeterden de smeltpunten zoo langzaam, dat ten slotte, zonder dat de smeltpunten van de aethyl- en de propylverbindingen bereikt waren, nagenoeg alles in de moederloogen achtergebleven was. Ook oplossen in zoutzuur had geen resultaat gegeven.

Daarna bracht ik het geheel weder bijeen, kristalliseerde het vervolgens uit aceton door langzaam verdampen en zocht de twee soorten kristallen opnieuw uit.

De veronderstelde aethylverbinding werd, telkens uit zoo weinig mogelijk kokenden alcohol, 5 maal omgekristalliseerd. Deze bewerkingen hadden het smeltpunt slechts een drietal graden doen rijzen. Ik bezigde daarop verder een mengsel van alcohol en ijsazijn. Na hieruit nogmaals 5 keer gekristalliseerd te zijn, was het smeltpunt 109—110°, terwijl dat van aethyldinitroaniline 113—114° is.

De hoeveelheid stof liet eene verdere zuivering niet toe. Bij vermenging met een weinig aethyldinitroaniline, uit aethylamine en α-broomdinitrobenzol verkregen, bleef echter het smeltpunt onveranderd. Aan de indentiteit viel dus niet te twijfelen.

De vermoedelijke propylverbinding smolt, na zesvoudig herhaalde kristallisatie uit alcohol-ijsazijn, bij

94—95°. Bij vermenging met een weinig propyldinitroaniline, dat verkregen was door oxydatie met CrO_3 van dipropyldinitroaniline (bereid uit dipropylamine en α-broomdinitrobenzol), en, na met bijzondere zorg gezuiverd te zijn, bij 96—97° smolt, werd het smeltpunt niet veranderd. Ook dit product was dus voldoende geïdentificeerd.

b. *Methylaethyl2.4-dinitroaniline.*

3 Gr. methylaethyl2.4-dinitroaniline [1]) en 3 gr. CrO_3 werden in kokend ijsazijn opgelost en daarna onder schudden langzamerhand de tweede oplossing aan de eerste toegevoegd. Het mengsel gaf, na nog eenige oogenblikken tot kokens verhit te zijn, bij uitstorting in eene overmaat water een geel praecipitaat, dat spoedig kristallijn werd.

Nadat de afscheiding voleindigd was, werd het praecipitaat afgezogen en in zoo weinig mogelijk kokenden alcohol opgelost. Uit deze oplossing kristalliseerde bij afkoeling 1,5 gr. van een bij 155—160° smeltend product. Het smeltpunt steeg door een tweetal kristallisaties uit alcohol tot 170°. De zuivering

---

[1]) Dit praeparaat werd mij door Prof. VAN ROMBURGH verstrekt. Het smolt bij 59—60°.

werd niet verder voortgezet, maar het product door koken met rookend salpeterzuur in het tetranitroproduct omgezet. Dit smolt, na eene enkele kristallisatie uit alcohol, bij 127°, het smeltpunt van methylpikrylnitramine. Het bij 155—160° smeltend product bestond dus grootendeels uit methyl2.4-dinitroaniline.

De moederloog gaf bij trapsgewijze indamping 0,3 en 0,2 gr. van bij 90—95° en bij 80—90° smeltende producten, waarna slechts een onbeduidend restje overbleef.

Door uitkoken met zoutzuur werd uit het tweede deel mogelijk nog aanwezig onaangetast uitgangsproduct verwijderd. Vervolgens kristalliseerde ik de stof herhaaldelijk uit alcohol om, tot de overgebleven hoeveelheid geene verdere zuivering meer toeliet.

Het product smolt nu bij 111—112° en dit smeltpunt werd door vermenging met, uit aethylamine en broomdinitrobenzol bereid aethyl2.4-dinitroaniline, niet veranderd. Het was dus met deze stof identisch.

c. *Methylnormaalpropyl2.4-dinitroaniline.*

3 Gr. methyl*n*-propyl2.4-dinitroaniline [1]) en 3 gr. CrO_3 werden in kokend ijsazijn opgelost, de tweede

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 40.

oplossing onder schudden langzamerhand bij de eerste gebracht, het mengsel even gekookt en vervolgens in eene overmaat water uitgestort.

Het gevormde kristallijne praecipitaat gaf, na afzuigen, drogen en wegen, uit alcohol gekristalliseerd bij ± 160° smeltende kristallen. Deze smolten, na tweemaal uit alcohol en eenmaal uit ijsazijn omgekristalliseerd te zijn, bij 175° en werden door koken met rookend salpeterzuur omgezet in het bij 127° smeltende methylpikrylnitramine. Ze waren dus methyl2.4-dinitroaniline.

De hoeveelheid was echter gering en woog ongeveer 0,8 gr., terwijl het geheele oxydatieproduct 2,1 gr. bedroeg.

Uit de moederloog kwamen bij indampen producten, die bij 80° begonnen te smelten. Uitkoken met zoutzuur, verbeterde dit lage smeltpunt niet. Het werd dus niet veroorzaakt door onaangetast uitgangsproduct. Hoewel de aanwezigheid van de monopropylverbinding na het voorgaande wel verondersteld mag worden, gelukte het mij echter niet, deze stof af te scheiden.

B. Oxydatie van dinitroanilinen met eene benzyl- en eene alkylgroep.

a. *Methylbenzyl2.4-dinitroaniline.*

3,3 Gr. methylbenzyl2.4-dinitroaniline [1]) en 4,6 gr. CrO_3 werden in kokend ijsazijn opgelost en onder goed schudden de tweede oplossing geleidelijk aan de eerste toegevoegd. De inwerking was vrij hevig. Na nog eenige oogenblikken gekookt te zijn, werd het mengsel in eene groote hoeveelheid water uitgestort. Het gevormde, fraai gele praecipitaat loste ik, na afscheiding, in aceton op. Hieruit zetten zich gele kristallen (0,8 gr.) af, die bij 177° smolten. Dit smeltpunt komt met dat van methyl2.4-dinitroaniline overeen. Daar echter het smeltpunt van dinitroaniline hiervan slechts weinig verschilt, werd, ter nadere identificatie, het product door koken met rookend salpeterzuur in het methylpikrylnitramine (sm. p. 127°) omgezet.

Bij verder indampen der moederloog kwamen producten, waaruit, door omkristallisatie uit alcohol, gemakkelijk nog eene kleine hoeveelheid (0.05 gr.) van het reeds gevonden methyldinitroaniline, benevens een weinig onveranderd uitgangsproduct af te zonderen waren.

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 56.

Ik verkreeg echter tevens hoeveelheden van eene onduidelijk gekristalliseerde, gele stof met onscherp smeltpunt. Deze, ongeveer 0,2 gr., werden vereenigd en vijfmaal uit kokenden alcohol gekristalliseerd. De nu duidelijk te onderkennen kristallen smolten bij 112—113° en verkregen, na nog eenmaal omgekristalliseerd te zijn, het smeltpunt 115—116° van benzyl-2.4-dinitroaniline. Vermenging met een weinig, uit benzylamine en α-broomdinitrobenzol verkregen, benzyl2.4-dinitroaniline [1]) veranderde dit smeltpunt niet.

Er was dus meer van de methylverbinding gevormd dan van de benzylverbinding, wat in overeenstemming was met de uitkomsten der overige proeven. Het resultaat liet echter aan scherpte te wenschen over.

b. *Aethylbenzyl2.4-dinitroaniline.*

2 Gr. CrO_3, in kokend ijsazijn opgelost, werd onder goed schudden langzamerhand aan eene gelijke oplossing van 3 gr. aethylbenzyl 2.4-dinitroaniline [2]) toegevoegd. Hierbij had eene heftige inwerking plaats. Het mengsel werd nog enkele minuten gekookt en vervolgens in eene overmaat water uitgestort.

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 60.

[2]) Zie dit proefschrift bl. 58.

Het gevormde praecipitaat loste ik, na afscheiding, in kokenden methylalcohol op. Hieruit zette zich een product af, dat bij 79° begon te smelten. Dit werd nogmaals uit methylalcohol gekristalliseerd, vervolgens uitgekookt met aether en ten slotte drie maal uit kokenden alcohol omgekristalliseerd. Hierna bleven kristallen terug (0,03 gr.), die bij 113—114° smolten en wier smeltpunt bij vermenging met een weinig, uit aethylamine en α-broomdinitrobenzol verkregen, aethyldinitroaniline, niet veranderde. Ze waren dus met dit produkt identiek.

Langzaam indampend gaf de moederloog vervolgens eerst een bij 108° en daarna een bij 113—114° smeltend product. Het laatste verkreeg, door eene enkele kristallisatie uit methylalcohol, het smeltpunt 115—116° van benzyldinitroaniline en woog toen 0,13 gr. Bij vermenging met een weinig, uit benzylamine en α-broomdinitrobenzol bereid, benzyl2.4-dinitroaniline [1]) veranderde dit smeltpunt niet. Uit de verder nog aanwezige stof, de hoofdmassa, kon, ondanks veelvuldige pogingen, geen zuiver product meer afgescheiden worden.

Bij de oxydatie was eene sterke reuk naar benzaldehyde waargenomen. Op de volgende wijze toonde

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 60.

ik nader de aanwezigheid van dit lichaam aan. De waterige loog, die bij de praecipitatie van de oxydatieproducten verkregen was, werd gedistilleerd; de fractie, welke het eerst overging met natriumcarbonaat alkalisch gemaakt en opnieuw gedistilleerd; terwijl aan de nu verkregen vloeistof phenylhydrazine werd toegevoegd. Er vormde zich het hydrazon, dat na kristallisatie uit alcohol, door het smeltpunt geïdentificeerd werd.

C. Oxydatie van phenyl- en alkylphenyl-dinitroaniline.

Het was in verband met de gemakkelijke oxydeerbaarheid van aniline te verwachten, dat bij alkylphenyl2.4-dinitroanilinen, behalve de alkylgroep, ook de ongenitreerde phenylgroep door CrO_3 zou aangetast worden.

Ik wilde nu de oxydeerbaarheid van eenige alkylgroepen met die van de groep C_6H_5 vergelijken en tevens nagaan op welke wijze de oxydatie van deze laatste groep verloopt.

a. *Methylphenyl2.4-dinitroaniline.*

3 Gr. methylphenyl2.4-dinitroaniline (bereid uit methylaniline en α-broomdinitrobenzol) [1]) en 3 gr.

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 61.

CrO_3 werden in kokend ijsazijn opgelost en vervolgens de laatste oplossing onder schudden langzaam bij de eerste gevoegd. Ik liet het mengsel ter voleindiging van de reactie nog eenige oogenblikken koken en goot het daarna in eene overmaat water uit. Hierbij praecipiteerde eene dikke, onzuivere, roode olie, waarvan de moederloog werd afgeschonken.

Het gelukte mij niet uit deze olie eenig zuiver product af te scheiden.

Eene tweede oxydatie met 2,5 gr. dinitroproduct en 2,5 gr. CrO_3 gaf een gelijk resultaat.

Bij eene derde proef nam ik eene groote overmaat CrO_3, namelijk 18 gr. op 3 gr. en verkreeg nu eene vaste gele massa. De hoeveelheid was gering en ook uit dit product kon geen zuivere stof afgezonderd worden, terwijl, bij koken van een deel met rookend salpeterzuur, slechts zeer onzuivere producten ontstonden.

b. *Aethylphenyl2.4-dinitroaniline.*

1 Gr. aethylphenyl2.4-dinitroaniline (bereid uit aethylaniline en α-broomdinitrobenzol) [1]) gaf bij oxydatie met 1,5 gr. CrO_3 eene dikke roode olie, waaruit geen zuiver product kon afgescheiden worden.

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 63.

Deze proeven leerden, dat de ongenitreerde phenylgroep tegen oxydatie niet belangrijk beter bestand is, dan de aethyl- en de methylgroep. Ware dit toch wel het geval, dan zou phenyldinitroaniline gevonden zijn, daar dit lichaam gemakkelijk van de aethylphenylverbindingen te scheiden is. Het was verder hoogst waarschijnlijk, dat de oxydatie van de phenylgroep slechts harsen oplevert. Om dit laatste nader aan te toonen werd ook nog het phenyldinitroaniline zelf aan oxydatie onderworpen, daar dit meest eenvoudige geval de grootste kans opleverde tot het verkrijgen van een zuiver omzettingsproduct.

c. *Phenyl2.4-dinitroaniline.*

Een achttal oxydaties werden met verschillende hoeveelheden CrO_3 en phenyldinitroaniline (bereid uit aniline en α-broomdinitrobenzol) verricht.

De inwerking was vrij heftig en ging met eene rijkelijke vorming van kooldioxyde gepaard. Bij gebruik van gelijke gewichten stof en oxydatiemiddel of van 10 gr. phenyldinitroaniline en 5 gr. CrO_3, verkrijgt men roode, amorphe producten, die uit harsen en onaangetast phenyldinitroaniline bestaan. Dit laatste was buitengemeen moeielijk af te zonderen. De bijmengsels hielden het hardnekkig vast, zoodat het zeer lastig in oplossing ging en verder, terwijl het

anders zeer gemakkelijk kristallen vormt, bij omkristalliseeren uit verschillende oplosmiddelen voortdurend amorph verkregen werd. Deze feiten maakten, dat ik eerst in de meening verkeerde een omzettingsproduct in handen te hebben. Analyses en moleculairgewichtsbepaling door vriespuntsverlaging in phenol wezen echter uit, dat het slechts onzuiver phenyldinitroaniline was.

0,2201 gr. gaven 0,4428 gr. CO_2 en 0,0769 gr. H_2O.
0,2222 gr. gaven 31,8 cM^3 stikstof bij 25°.
Barometerstand 764,9 mM. bij 23,4°.
0,2096 gr. gaven 0,4204 gr. CO_2 en 0,0736 gr. H_2O.

Gevonden:				Berekend voor:
I	II	III		$C_6H_3(NO_2)_2NH(C_6H_5)$
54,86	—	54,70	C	55,55
3,89	—	3,91	H	3,50
—	16,00	—	N	16,24

Gevonden moleculairgewicht 250, berekend 259.

Door de bepaling van het smeltpunt na vermenging met zuiver phenyldinitroaniline werd dit nader bevestigd en ten slotte slaagde ik er ook in, uit de oplossing in phenol, het lichaam zuiver af te zonderen.

Hiertoe werd een deel van de phenol overgestoomd, de gepraecipiteerde stof met alcoholischen ammoniak gedigereerd en vervolgens uit alcohol omgekristalliseerd.

Behandelde ik het geanalyseerde product alleen met alcoholischen ammoniak en kristalliseerde daarna uit

alcohol om, dan verkreeg ik het weder amorph.

Met eene groote overmaat CrO_3, bijvoorbeeld 30 gr. op 5 gr., verkrijgt men onzuivere gele producten, waaruit geen goed gedefinieerde stof kan afgezonderd worden. Bij gewone temperatuur heeft geene inwerking plaats.

We zien dus, dat bij oxydatie met CrO_3 van phenyldinitroanilinen, geen dinitroanilinen, maar alleen slecht gedefinieerde producten gevormd worden. Dit is in overeenstemming met de hypothese van VAN ROMBURGH [1]), daar hier de vorming van een tusschenproduct overeenkomende met die, welke bij de oxydatie van alkyldinitroanilinen volgens deze hypothese gevormd worden, niet mogelijk is.

D. OXYDATIE VAN DIBENZYL2.4-DINITROANILINE.

Door JOH. PINNOW en F. WISKOTT [2]) was uit een drietal onder verschillende omstandigheden door hen in azijnzure oplossing verrichtte oxydaties van dibenzyl2.4-dinitroaniline met CrO_3 de conclusie getrokken, dat bij deze reactie, welke verdunning en

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 1.

[2]) B. **32** (1899), 913.

temperatuur men ook aanwenden mag, steeds: òf onveranderd product òf dinitroanillne, maar nimmer de monobenzylverbinding verkregen wordt. Zij hadden in kokend ijsazijn 1 en 5 gr. CrO_3 respectievelijk op 5 en 3 gr. dibenzyldinitroaniline laten inwerken. Bij 30—40° bleek geen reactie plaats te grijpen.

Indien deze conclusie juist ware, moest de monobenzylverbinding belangrijk makkelijker geoxydeerd worden, dan de overeenkomstige diverbinding, of bij oxydatie van deze laatste gelijktijdig beide benzylgroepen afgesplitst worden. Noch het ééne, noch het andere leek mij waarschijnlijk toe. Ik vermoedde, dat de meestal lastige scheiding van verschillende dinitroanilinen hen één dezer producten had doen over 't hoofd zien. De proef werd daarom door mij herhaald.

Bij de keus van de hoeveelheden dibenzyldinitroaniline (bereid uit dibenzylamine en α-broomdinitrobenzol [1]) en CrO_3 hield ik rekening met de makkelijke oxydeerheid van de benzylgroep en de ongewenschtheid om veel onomgezet product terug te houden.

Op 3 gram van het dinitrolichaam bezigde ik 2 gram oxydatiemiddel.

Beiden werden in kokend ijsazijn opgelost en het

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 61.

laatste daarna geleidelijk onder goed schudden bij het eerste gebracht.

Het mengsel werd nog even gekookt en vervolgens in water uitgestort. Er praecipiteerde een lichtgeel kristallijn product. De reuk naar benzaldehyde was duidelijk waarneembaar.

Na afzuigen werd het praecipitaat in kokenden methylalcohol, waaraan wat aceton was toegevoegd, opgelost. Hieruit kristalliseerde een bij ± 114° smeltend product, waaruit na eenige omkristallisaties 0,9 gram zuiver monobenzyldinitroaniline verkregen werd. (Het smeltpunt 115—116° werd door vermenging met eenig monobenzyldinitroaniline, uit monobenzylamine en α-broomdinitrobenzol bereid [1]) niet veranderd).

Nadat de moederloog bijna geheel was ingedampt, zette zich een product af, dat eerst bij 155° geheel gesmolten was. Hieruit werd na herhaald omkristalliseeren nog 0,1 gr. onzuiver monobenzyldinitroaniline (het smeltpunt ± 110° werd door menging met een weinig zuivere monoverbinding niet veranderd) en voorts een bij 172° smeltend product gewonnen. De hoeveelheid van dit laatste liet geene verdere zuivering toe. Daar echter vermenging met

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 60.

dinitroaniline (sm. p. 175°) het smeltpunt iets deed rijzen, was er geen twijfel mogelijk, of het bestond in hoofdzaak uit dit lichaam.

Theoretisch moet uit 3 gram dibenzyldinitroaniline 2,2 gram monoverbinding verkregen worden. De opbrengst was dus ongeveer 45 % van de theoretische. Bij gebruik van een weinig minder oxydatiemiddel zal men deze nog kunnen verbeteren.

In strijd met de meening van PINNOW en WISKOTT, gedraagt dibenzyl2.4-dinitroaniline zich dus bij de oxydatie in azijnzure oplossing met CrO_3 als de onderzochte dialkyl2.4-dinitroanilinen: eerst wordt de ééne en daarna ook de tweede benzylgroep afgesplitst.

HOOFDSTUK IV.

Bereiding van isopropylpikrylnitramine.

In de rij der bekende alkylpikrylnitraminen [1]) ontbrak nog de isopropylverbinding. Met het oog op de afwijkende eigenschappen, die de isopropylgroep vaak bezit, leek het mij niet zonder belang om na te gaan, of bij koken van isopropyl2.4-dinitroaniline met rookend salpeterzuur, evenals in de reeds onderzochte gevallen, een tetranitroproduct zou verkregen worden.

Eén gram isopropyldinitroaniline (bereid uit α-broomdinitrobenzol en isopropylamine [2])), werd in salpeterzuur (s. g. 1.52) gebracht, de oplossing gekookt, tot er geen roode dampen meer ontweken, en vervolgens eene overmaat water er aan toegevoegd.

Het gevormde gele praecipitaat kristalliseerde uit

[1]) Zie dit proefschrift bl. 11.

[2]) Zie dit proefschrift bl. 41.

kokenden alcohol, waarin het makkelijk oploste, in fraaie, geelwitte naalden met het smeltpunt 107°. Eene herhaalde kristallisatie veranderde dit smeltpunt niet. Met 4 gram dinitroproduct werd deze proef met analoog resultaat herhaald. De opbrengst aan zuiver product bedroeg 45 % van de theoretische. De analyses kwamen overeen met de samenstelling isopropylpikrylnitramine:

0,2272 gr. gaven 41,0 cM^3 stikstof bij 8,7°.
Barometerstand 767,8 mM. bij 4,5°.
0,2273 gr. gaven 42,4 cM^3 stikstof bij 13°.
Barometerstand 757,8 mM. bij 8°.
0,2360 gr. gaven 0,3011 gr. CO_2 en 0,0677 gr. H_2O.

Gevonden:				Berekend voor:
I	II	III		$C_6H_2(NO_2)_3N(C_3H_7)(NO_2)$
—	—	34,79	C	34,25
—	—	3,19	H	2,88
21,94	21,95	—	N	22,26.

Voor de koolstof-waterstof bepaling werd het product goed vermengd met chroomzuurlood in eene bajonetbuis verbrand. Overigens werden bij de analyses geene bijzondere maatregelen getroffen.

TABEL van de smeltpunten der nu bekende alkylpikrylnitraminen.

	Smeltpunt.
Methylpikrylnitramine	127°
Aethylpikrylnitramine	96°
n-Propylpikrylnitramine	97°
Isopropylpikrylnitramine.	107°
Isobutylpikrylnitramine	110°

HOOFDSTUK V.

Nitratie van alkylphenyl2.4-dinitroanilinen tot alkylhexanitrodiphenylaminen.

Omtrent de inwerking van salpeterzuur op phenyldinitroanilinen waren nog slechts enkele onderzoekingen verricht.

De „chemische Fabrik *Griesheim* in Frankfurt a/M." [1]) nam patent op de bereiding van hexanitrodiphenylamine uit phenyl2.4-dinitroaniline door eene achtereenvolgende behandeling met salpeterzuur van 32° en van 46° B. Als tusschenproduct wordt hierbij hoofdzakelijk di2.4-dinitrophenylamine verkregen.

R. Nietzki en Alfred Raillard [2]) bereidden methyldi2.4-dinitrophenylamine door op methylphenyl2.4-dinitroaniline in azijnzure oplossing rookend salpeterzuur te laten inwerken.

---

[1]) Frdl. **4**, 36.

[2]) B. **31** (1898), 1460.

De „Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning Höchst a/M." [1]) verkregen uit phenyl2.4-dinitroaniline en gelijke deelen water en salpeterzuur (s. g. 1.2) een trinitrodiphenylamine, waarin zich de derde nitrogroep waarschijnlijk in de tweede benzolkern bevond.

Ik wilde nagaan of alkylphenyl2.4-dinitroanilinen bij koken met rookend salpeterzuur steeds gelijksoortige eindproducten geven, evenals uit mono- en dialkyl2.4-dinitroanilinen steeds bij deze behandeling pikrylnitraminen ontstaan [2]).

In verband met de boven vermelde onderzoekingen moest verwacht worden, dat deze gelijksoortige eindproducten dipikrylaminen zouden zijn.

Voor ik tot de nitratie van alkylphenyl2.4-dinitroanilinen overging werd de identiteit aangetoond van het hexanitrodiphenylamine; uit phenyl2.4-dinitroaniline verkregen door koken met rookend salpeterzuur (s. g. 1.52), met dat uit diphenylamine volgens Mertens [3]) bereid door uitstorten van eene oplossing in geconcentreerd zwavelzuur in rookend salpeterzuur. Mengsels van beide producten hadden, evenals deze zelf, het smeltpunt 238°.

---

[1]) C. **1900 I**, 381.

[2]) Zie dit proefschrift bl. 11 en 98.

[3]) B. **11** (1878), 845.

Methylhexanitrodiphenylamine.

Methylphenyl2.4dinitroaniline, verkregen uit methylaniline en broomdinitrobenzol [1]), werd in salpeterzuur (s. g. 1,52) uitgestort. Er had eene vrij hevige inwerking plaats.

Vervolgens werd eenigen tijd gekookt en daarop veel water toegevoegd. Er ontstond een volumineus geel praecipitaat. Na omkristallisatie uit kokend ijsazijn, verkreeg ik kleine, gele blaadjes met het constante smeltpunt 236—237° (onder ontleding).

De bereiding werd eenige malen herhaald. De beste opbrengst kreeg ik door 10 gr. methylphenyldinitroaniline, goed fijn gemaakt, onder roeren geleidelijk aan 160 cM^3 salpeterzuur (s. g. 1,49) toe te voegen en vervolgens het mengsel 15 minuten flink te koken. Door uitstorten in water werd het product afgescheiden en daarna grootendeels gereinigd van vele harsachtige verontreinigingen door uitkoken met alcohol, waarbij praktisch alleen deze in oplossing gaan. Na 't nog éénmaal uit kokend ijsazijn omgekristalliseerd te hebben, had ik 8 gr. zuiver product, wat overeenkomt met 50 % der theoretisch te verkrijgen hoeveelheid. Eén enkele maal verkreeg ik bij het

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 61.

omkristalliseeren uit ijsazijn zeer eigenaardige kristalskeletten. Eerst zag ik zich een paar kruizen, met gelijke armen, vormen. Vervolgens werden deze in alle richtingen vertakt, tot ten slotte hierdoor zeer scherp begrensde afgeplatte dobbelsteentjes gevormd waren.

Het verkregen product was zeer weinig oplosbaar in aether, kokenden alcohol en koud ijsazijn, vrij goed in kokend ijsazijn en gemakkelijk in aceton.

Het smeltpunt verschilde slechts weinig met dat van hexanitrodiphenylamine. Vermenging met dit lichaam verlaagde echter het smeltpunt met ongeveer 30°.

De twee producten waren dus niet identisch. De analyses wezen uit, dat ik methylhexanitrodiphenylamine verkregen had.

0,2143 gr. gaven 38,4 cM³ stikstof bij 11,1°.
Barometerstand 764,4 mM. bij 6,4°.
0,2316 gr. gaven 0,2993 gr. CO_2 en 0,0414 gr. H_2O.
0,2395 gr. gaven 0,3087 gr. CO_2 en 0,0415 gr. H_2O.

Gevonden:				Berekend voor:	Berekend voor:	
I	II	III		$\{C_6H_2(NO_2)_3\}_2 N CH_3$	$C_6H_2(NO_2)_3 N$	$C_6H_3(NO_2)_2$ CH_3
—	35,24	35,15	C	34,41		38,20
—	1,99	1,92	H	1,55		1,97
21,45	—	—	N	21,67		20,63

De aanwezigheid van de groep NCH_3 toonde ik op de volgende wijze nader aan. 2 Gr. stof werden met 40 gr. waterige kaliloog (1 op 12) gedurende

9½ uur zacht gekookt. De overgaande producten ving ik in zoutzuur op, terwijl ik de laatste 2 uur zoo hard kookte, dat ook water overging. Het distillaat werd ingedampt, met vaste kali alkalisch gemaakt en gedistilleerd, waarbij de overgaande producten nu in alcohol werden opgevangen. Aan deze alcoholische oplossing voegde ik vervolgens eene warme alcoholische oplossing van eenig α-broomdinitrobenzol toe.

Na eenigen tijd scheidden zich gele naaldjes af. Deze smolten bij 169—170° (het smeltpunt van methyl-2.4-dinitroaniline is 178°). Toevoeging van nieuw broomdinitrobenzol aan de resteerende loog had verder geene afscheiding van deze naaldjes ten gevolge. Daar deze loog echter nog sterk ammoniakachtig rook, bleek, dat behalve methylamine ook ammoniak gevormd was. Ik zuiverde het gevormde methyldinitroaniline niet verder, maar gaf er de voorkeur aan het in de tetranitroverbinding om te zetten, daar deze door grooter verschil in oplosbaarheid in alcohol, makkelijker van broomdinitrobenzol te zuiveren is. Hiertoe kookte ik de naaldjes met rookend salpeterzuur en stortte vervolgens in water uit. Het gevormde product smolt, omgekristalliseerd uit alcohol, bij 127—128° (voor pikrylmethylnitramine wordt als smeltpunt 127° opgegeven).

Het gelukte mij niet in de bij de eerste distillatie

teruggebleven loog pikrinezuur aan te toonen. De ontleding bleek te ver voortgeschreden te zijn.

Na $4^1/_2$ uur koken met kaliumcarbonaat kon slechts een spoor van een bij ± 110° smeltend product afgezonderd worden. De hoeveelheid was te gering om het verder te zuiveren. Vermenging met pikrinezuur veranderde het smeltpunt niet.

Ik zag er van af verdere pogingen tot het aantoonen van de pikrylgroepen langs dezen weg te doen, omdat de aanwezigheid van één groep, wel als vaststaande kon beschouwd worden en er weinig uitzicht bestond; zulk eene regeling te treffen, dat er genoeg prikinezuur gewonnen werd, om uit de hoeveelheid daarvan de aanwezigheid van twéé pikrylgroepen aan te toonen.

Trouwens was er in verband met de aan het begin van dit hoofdstuk vermelde onderzoekingen, weinig reden er aan te twijfelen, dat het gevonden lichaam dipikrylmethylamine was.

Door R. Gnehm [1]) was bij behandeling van methyldiphenylamine met salpeterzuur hexanitrodiphenylamine verkregen. Hieruit blijkt, dat, als er in den aanvang reeds geen nitrogroepen aanwezig zijn, de methylgroep door het salpeterzuur afgesplitst wordt.

---

[1]) B. 7 (1874), 1399.

Aethylhexanitrodiphenylamine.

Eén gram aethylphenyl2.4-dinitroaniline, bereid uit α-broomdinitrobenzol en aethylaniline [1]), werd langzaam in 15 gr. salpeterzuur (s. g. 1.52) gebracht. Er had eene heftige inwerking plaats. Na afloop hiervan werd gekookt.

Daar er, na grootendeels verkoken der vloeistof nog vele bruine dampen ontweken, voegde ik nieuw salpeterzuur toe en zette hiermede het koken voort.

Vervolgens werd veel water toegevoegd. Er kwam een geel praecipitaat, dat slechts gedeeltelijk in kokenden alcohol oploste. Het onopgeloste gedeelte kookte ik met ijsazijn, waarin het voldoende in oplossing ging. Het kristalliseerde hier bijna volledig uit in kleine witte naalden, welke constant bij 198—200° (onder ontleding) smolten. De alcohol bleek bijna uitsluitend harsen te bevatten. Het product is dus hierin slechts zeer weinig oplosbaar.

Bij eene herhaling der bereiding op gelijksoortige wijze verkreeg ik het witte product niet terug.

Door herhaalde kristallisatie konden alleen slecht gedefinieerde, onscherp smeltende, gele producten verkregen worden. De hoeveelheden waren, ofschoon ik van 2 gr. aethylphenyldinitroaniline was uitgegaan,

---

[1]) Zie dit proefschrift bl. 63.

te gering om den aard der ontstane stoffen verder na te gaan.

Het bleek dus noodig te zijn de omstandigheden scherper te regelen. Meerdere proeven werden met verandering van duur van verhitting en van hoeveelheid salpeterzuur gedaan.

De beste opbrengst verkreeg ik, door 10 gr. van het uitgangsproduct, goed fijn gemaakt, langzaam en onder roeren aan 160 cM^3 salpeterzuur (s. g. 1.49) toe te voegen en vervolgens gedurende 13 minuten te koken. Ook hierbij ontstonden echter vele harsachtige producten. Bij het omkristalliseeren uit ijsazijn, losten deze onder vervloeiing het eerste op, waarbij de witte stof kristallijn terug bleef om later ook in oplossing te gaan. Ik verkreeg op deze wijze 5 gr. zuiver product, dus 31 % van de theoretische hoeveelheid.

De analyses wezen op de samenstelling aethylhexanitrodiphenylamine.

0,2288 gr. gaven 39,8 cM^3 stikstof bij 12,2°.
Barometerstand 779,5 mM. bij 5°.
0,2151 gr. gaven 0,2878 gr. CO_2 en 0,0456 gr. H_2O.

Gevonden:			Berekend voor:	Berekend voor:
I	II		$\{C_6H_2(NO_2)_3\}_2 N C_2H_5$	$C_6H_2(NO_2)_3 N \frac{C_6H_3(NO_2)_2}{C_2H_5}$
—	36,47	C	35,94	39,77
—	2,35	H	1,94	2,39
21,15	—	N	21,02	19,94

De aanwezigheid van de groep $N C_2H_5$ werd nader

aangetoond op overeenkomstige wijze, als voor de methylverbinding was geschied.

In de teruggebleven loog kon, hoewel nu slechts 2 uur en met kaliumcarbonaat gekookt was, geen pikrinezuur aangetoond worden.

Het aethylhexanitrodiphenylamine is zeer weinig oplosbaar in koud ijsazijn en, ook bij verwarming, in methylalcohol, aethylalcohol, benzol en ligroïne; weinig in chloroform; vrij goed in kokend ijsazijn; makkelijk in aceton en azijnaether.

Uit chloroform kristalliseert het, ook bij langzaam verdampen der oplossing, in zeer fijne, witte naalden. Het daglicht verandert de witte kleur snel in eene vuil bruine. Sporen alkali kleuren eene oplossing intensief rood.

Verschillende pogingen om het lichaam synthetisch op te bouwen, gaven allen een geheel negatief resultaat.

Het eerst trachtte ik een zout van hexanitrodiphenylamine te verkrijgen en hierop aethyljodide te laten inwerken. Eene waterige oplossing van natriumcarbonaat bracht het hexanitrodiphenylamine in de koude te lastig in oplossing en bij verwarming had er ontleding plaats. Verdunde natronloog loste dit product gemakkelijk op. Toevoeging van eene overmaat zilvernitraat gaf vervolgens een vuil rood praecipitaat, dat met eene overmaat aethyljodide, in

alcohol opgelost, aan een opgaanden koeler gedurende eenige uren zacht verhit werd. Er kwam een geel praecipitaat, maar dit bleek onveranderd dipikrylamine te zijn.

Eene nieuwe hoeveelheid stof bracht ik in waterige oplossing door verwarming met natriumbicarbonaat onder doorvoering van kooldioxyde. De oplossing werd daarna met een belangrijk grooter quantum alcohol vermengd. Uit de zoo verkregen oplossing kwam bij aanzuren het dipikrylamine onveranderd terug. Ze gaf echter, met eene overmaat aethyljodide gedurende 4 uur aan opgaanden koeler zacht verhit, een vuil praecipitaat, waaruit bij kristallisatie uit azijnzuur alleen dipikrylamine verkregen werd.

Bij verhitting in watervrije xylol met metallisch natrium loste het hexanitrodiphenylamine slecht op en werd bovendien ontleed.

Vervolgens werd getracht aethylpikrylamine met pikrylchloride door middel van pyridine en van natriumacetaat te condenseeren.

Pikrylchloride alleen kleurde pyridine reeds donkerrood en scheen hierop in te werken. Bij verhitting van aethylpikrylamine, pikrylchloride en pyridine ontstond dan ook slechts eene vuile massa ontledingsproducten. [1])

[1]) Vergelijk dit proefschrift bl. 73.

Aethylpikrylamine, pikrylchloride en natriumacetaat werkten met ijsazijn verhit, ook indien dit in een toegesmolten buis bij 150° geschiedde, niet op elkander in.

Het bleek eveneens onmogelijk te zijn door oxydatie met CrO_3 in kokende azijnzure oplossing het aethyldipikrylamine in het hexanitrodiphenylamine om te zetten. Ik bezigde op één gram stof één gram CrO_3, en verkreeg slechts onveranderd product en eenige harsen.

Normaalpropylhexanitrodiphenylamine.

Eén gram goed fijn gemaakt *n*-propylphenyl2.4-dinitroaniline, bereid uit *α*-broomdinitrobenzol en propylaniline [1]), werd aan 16 cM^3 salpeterzuur (s. g. 1,49) bij beetjes onder roeren toegevoegd. Hierbij had eene hevige inwerking plaats. Vervolgens verhitte ik gedurende 10 minuten tot kokens en voegde daarna eene overmaat water toe. Na bekoelen werd het vastgeworden praecipitaat, waarin kristallen te onderkennen waren afgezogen en vervolgens in kokend ijsazijn opgelost. Dit ging vrij lastig en zonder voorafgaand smelten. Bij het bekoelen zetten zich lichtgele naaldjes af, die met

[1]) Zie dit proefschrift bl. 64.

ijsazijn en methylalcohol nagespoeld werden. Het zoo verkregen product woog ruim 0,8 gr. en smolt onder ontleding bij 136—137°. Dit smeltpunt werd door herhaalde kristallisatie niet veranderd.

Bij eene tweede bereiding verkreeg ik uit 1,3 gr. uitgangsproduct, na omkristallisatie uit hetzelfde azijnzuur, dat de vorige maal gebezigd was, maar waaraan nog wat moest toegevoegd worden om alles in oplossing te brengen, 1,1 gr. zuiver product.

Nadat de moederloog hierna grootendeels afgedistilleerd was, praecipiteerde slechts eene onbeduidende hoeveelheid stof. Ook dit product blijkt dus in koud ijsazijn praktisch onoplosbaar te zijn.

De analyses kwamen overeen met de verwachte samenstelling propylhexanitrodiphenylamine.

0,2174 gr. gaven 38,6 cM³ stikstof bij 18,4°.
Barometerstand 761,8 mM. bij 19,1°.
0,2335 gr. gaven 0,3222 gr. CO_2 en 0,0564 gr. H_2O.

Gevonden:			Berekend voor:
I	II		$\{C_6H_2(NO_2)_3\}_2 N C_3H_7$
—	37,63	C	37,39
—	2,68	H	2,30
20,45	—	N	20,41

De bij de drie genitreerde alkylphenyl2.4-dinitroanilinen verkregen opbrengsten wezen uit, dat deze niet alleen van de lengte der alkylketen afhankelijk zijn. Bij het methylphenyldinitroaniline had ik 50 %

en bij het aethylphenyldinitroaniline 31 % van de theoretische hoeveelheid hexanitroproduct verkregen. Nu was de opbrengst 53 %, dus nog beter dan bij de methylverbinding.

Eene poging om het verlies aan stof nog te beperken door het salpeterzuur op eene azijnzure oplossing hiervan te doen inwerken, gaf een geheel negatief resultaat. Er werd een onzuiver product verkregen, waaruit noch het hexanitroproduct noch eene andere stof kon afgezonderd worden.

TABEL van de smeltpunten der hexanitrodiphenylaminen.

	Smeltpunt.
Hexanitrodiphenylamine	238°
Methylhexanitrodiphenylamine	236–237°
Aethylhexanitrodiphenylamine	198–200°
n-Propylhexanitrodiphenylamine. . . .	136–137°

HOOFDSTUK VI.

Inwerking van aminen, welke de isopropylgroep bevatten op pikrylchloride.

In hoofdstuk II vermeldde ik o. m. de resultaten, bij de inwerking van isopropylamine, diisopropylamine en aethylisopropylamine op α-broomdinitrobenzol, verkregen.

Het gedrag van isopropylamine was hierbij normaal, dat van de beide, de isopropylgroep bevattende, secundaire aminen echter abnormaal.

Tevens werd daar medegedeeld, dat VAN ROMBURGH had waargenomen, hoe diisopropylamine met pikrylchloride in warme alcoholische oplossing, den aethylester van pikrinezuur geeft. Eene herhaling van deze proef, met het door mij bereide diisopropylamine, gaf weder hetzelfde resultaat.

Ik bracht daarom nu de isopropyl- en aethylisopropylaminen, welke ik op broomdinitrobenzol had laten inwerken, ook met alkoholische oplossingen van pikrylchloride samen.

Het eerste lichaam reageerde ook nu normaal;

het tweede gedroeg zich in zooverre abnormaal, dat duidelijk eene minder gemakkelijke inwerking te constateeren was en de reactie niet, als bij andere aminen, quantitatief verliep; eene belangrijke hoeveelheid aethylisopropylpikramide werd echter gevormd.

Het blijkt dus, dat de eigenaardige eigenschappen van diisopropylamine niet te wijten zijn aan de combinatie van twee isopropylgroepen, maar dat reeds eene enkele isopropylgroep in een secundair amine, zij het dan in geringere mate, daaraan gelijke eigenschappen kan verleenen. In het primaire amine echter is de invloed van de isopropylgroep niet merkbaar.

Ik stel mij voor dit onderzoek ook tot andere aminen met een secundair aan de stikstof gebonden koolstofatoom uit te breiden.

Isopropylpikramide.

Bij eene kokende alcoholische oplossing van pikrylchloride werd de berekende hoeveelheid alcoholisch isopropylamine gebracht. De kleur ging hierbij snel van donker- in lichtrood over.

Bij bekoelen kristalliseerden gele naalden uit.

Het smeltpunt hiervan, 104—107°, werd, na eene enkele kristallisatie uit alkohol-ijsazijn, 106—107° en veranderde verder niet. De reactie verliep zoo goed als quantitatief.

0,2179 gr. gaven 38,6 cM³ stikstof bij 10°.
Barometerstand 752,1 mM. bij 6,9°.

Gevonden:		Berekend voor: $C_6H_2(NO_2)_3N(C_3H_7)H$
20,96	N	20,77.

Isopropylpikramide lost gemakkelijk op in warmen alkohol, ijsazijn en aceton, vrij lastig in kouden alcohol.

Slechts eene enkele modificatie, en wel eene gele, werd waargenomen.

Aethylisopropylpikramide.

Aan eene warme alcoholische oplossing van pikrylchloride werd juist de berekende hoeveelheid alcoholisch aethylisopropylamine toegevoegd. De kleur werd dadelijk donkerrood en door korte verwarming niet lichter. Deze donkerroode tint komt ook bij de synthese van andere pikramiden voor en is te wijten aan additie van aminen aan het gevormde alkylpikramide, zij gaat echter dan, zooals ook bij de bereiding van isopropylpikramide geschiedde, snel in eene lichtere over, door de verdere omzetting van het amine.

Dat zij hier, waar geene overmaat amine gebezigd was, niet verdween, kan alleen verklaard worden door eene abnormaal lastige inwerking aan te nemen. Na toevoeging van een weinig zoutzuur kwam dadelijk de normale lichtroode kleur te voorschijn.

Bij bekoelen praecipiteerde het gevormde aethylisopropylpikramide in den vorm van fijne, roode naalden. Deze smolten bij 104°. Bij ± 90° was eene plotselinge verandering van de kleur te bemerken.

Na tweemaal kristalliseeren uit alcohol-ijsazijn was het constante smeltpunt, 108—109°, bereikt.

Duidelijk werden twee modificaties waargenomen eene roode en eene gele, bladerige. Uit eene warme oplossing in alcohol-ijsazijn kwam bij bekoelen of alleen de gele, of eerst de gele en daarna de roode modificatie. De smeltpunten van beide modificaties waren gelijk, daar bij verwarming de laatste in de eerste overging [1]).

0,2128 gr. gaven 34,6 cM³ stikstof bij 11°.
Barometerstand 744,7 mM. bij 8,5°.

Gevonden:		Berekend voor: $C_6H_2(NO_2)_3N(C_2H_5)(C_3H_7)$
18,96	N	18,82.

[1]) Ook methylaethylpikramide vertoont eene oranjeroode en eene gele modificatie (P. VAN ROMBURGH Kon. Ak. v. Wet. Verslag v. d. Gew. Verg. der Wis- en Nat. Afd. **1897**, 389).

Onder de 2.4-dinitroanilinen komt hetzelfde voor bij de orthotolylverbinding (zie dit proefschrift bl. 76), terwijl de *n*-propylphenylverbinding (zie dit proefschrift bl. 70), in oplossingen en in gesmolten toestand rood, in vasten toestand bruingeel is.

Bij een nog niet voleindigd onderzoek omtrent de nitratie van aethylisopropylaniline, verkreeg ik verder eveneens een, van aethylisopropylpikramide verschillend, product, dat zoowel in eene roode als in eene gele modificatie voorkwam.

Aan de moederloog werd, na afscheiding van de kristallen, eene overmaat water toegevoegd om de aminezouten van de overige producten te scheiden en vervolgens het praecipitaat in alcohol-ijsazijn opgelost.

Bij bekoeling zette zich een bij ongeveer 68° smeltend product af. Dit smeltpunt veranderde bij tweemaal omkristalliseeren uit alcohol niet. Het bleef ook hetzelfde bij vermenging met den aethylester van pikrinezuur en bij vermenging met het hoofdproduct, maar werd verlaagd door toevoeging van aethylpikramide. Het product gaf met koperoxyde niet de vlamreactie op chloor. Waarschijnlijk was dus ook hier een weinig aethylester gevormd. Na 4 omkristallisaties uit alcohol, verkreeg ik nog eene geringe hoeveelheid van het hoofdproduct.

De bij deze kristallisaties gevormde moederloogen gaven, gedeeltelijk ingedampt, een bij 66—68° smeltend product.

Uit de oorspronkelijke loog kwam, na tweemaal gedeeltelijk indampen, eerst een bij 64—67° smeltend en ten slotte een half vloeibaar, vuil product, dat met koperoxyde de vlamreactie op chloor vertoonde.

3 Gr. pikrylchloride hadden ongeveer 2 gr. zuiver aethylisopropylpikramide opgeleverd.

HOOFDSTUK VII.

Bereiding van dimethyl2.4-dinitroaniline door nitratie van dimethylaniline.

Ten slotte wil ik hier nog in 't kort een klein onderzoek vermelden naar aanleiding van eene mededeeling van A. SCHUSTER en JOH. PINNOW [1]), waarin ik de volgende opmerking aantrof:

„. . . war vor allem eine bessere Darstellungsweise von α-Dinitrodimethylanilin nothwendig; denn die MERTENS'sche Vorschrift [2]) erwies sich nicht als durchaus zuverlässig, da gewöhnlich beim Arbeiten nach derselben das von VAN ROMBURGH [3]) beschriebene α-Dinitromethylanilin (Schmp. 176°) erhalten wurde."

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$						
Procente	C	42,64	H	3,55	N	21,37
Gef. Procente	C	42,64; 42,14	H	3,79; 3,79	N	21,89.

[1]) B. **29** (1896), 1053; zie verder ook B. **30** (1897), 2851 en **32** (1899), 1666.

[2]) B. **19** (1886), 2123.

[3]) R. **8** (1889), 273.

Daargelaten, dat VAN ROMBURGH op de aangegeven plaats niet het α-dinitromethylaniline beschrijft, welke stof het eerst door LEYMANN [1]) vermeld is, maar een met de α-verbinding isomeer dinitro*di*methylaniline, had ik alle reden om aan de juistheid van deze opgave te twijfelen.

In het laboratorium was toch door meerdere laboranten, zonder eenig bezwaar, volgens de methode van MERTENS het α-dinitrodimethylaniline verkregen.

Daar dit lichaam niet zonder belang is, o. a. voor de bereiding van zuiver dimethylamine, voerde ik, teneinde volkomen zekerheid te hebben, zelf ook nog eenige bereidingen uit.

MERTENS geeft niet het soortelijk gewicht van het door hem gebezigde salpeterzuur op, ook niet in eene vroegere mededeeling over hetzelfde onderwerp [2]). In zijn proefschrift [3]) is echter het gebruik van salpeterzuur van het s. g. 1,35 vermeld. Waarschijnlijk wordt ook verder deze concentratie door hem bedoeld.

Hiervan uitgaande verrichtte ik volgens de eerst door hem aangegeven methode 5 bereidingen met 10 gr. en volgens de later vermelde, welke door SCHUSTER en PINNOW gevolgd zou zijn, één bereiding

---

[1]) B. **15** (1882), 1234.
[2]) B. **10** (1887), 995.
[3]) Zie bl. 8.

met 50 gr. dimethylaniline. De tweede methode verschilt voornamelijk daarin van de vroeger vermelde, dat eene grootere hoeveelheid aniline tegelijk genitreerd en dan hierbij met ijs afgekoeld wordt.

Wanneer men het aniline niet te snel toevoegt, is bij nitratie van 10 gr. de afkoeling door de lucht voldoende. De temperatuur steeg bij mij niet boven 34° en bleef den meesten tijd hier ver beneden.

Bij alle zes bereidingen trad na korten tijd de vorming van kristallen der α-dimethylverbinding in. De reactie was zonder afkoelen in één, met afkoelen in drie uur afgeloopen.

Op de eerste wijze kreeg ik een iets zuiverder product, dan op de tweede. De opbrengst was echter in alle gevallen goed en de zuivering van de verkregen stof door kristallisatie uit alcohol uiterst gemakkelijk. Er waren slechts sporen van tetranitrotetramethylbenzidine gevormd, dat bij minder goed geleide bereidingen, als bijproduct in ruimere hoeveelheid ontstaat.

UITKOMSTEN.

De voornaamste resultaten, waartoe de vermelde onderzoekingen hebben geleid, zijn de volgende:

1°. De oxydatie van dialkyldinitroanilinen: $C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$ met CrO_3 in azijnzure oplossing, verschaft slechts in bijzondere gevallen gegevens over het verschil in oxydeerbaarheid van de groepen R en R'. In de meeste gevallen konden de beide mogelijke monoderivaten aangetoond worden.

2°. De oxydatie van (alkyl-)phenyl2.4-dinitroaniline met CrO_3 in azijnzure oplossing verloopt niet analogoog aan die van alkyl2.4-dinitroaniline.

3°. De opgave van PINNOW en WISKOTT, dat dibenzyl2.4-dinitroaniline bij deze oxydatie òf onaangetast blijft òf in 2.4-dinitrianiline overgaat, is onjuist. De reactie geeft op de gewone wijze de monobenzylverbinding.

4°. Bij de bereiding van secundaire aminen volgens de methode van HINSBERG, geeft de omzetting van

benzolsulfonmonalkylamidekalium met jodiden, meermalen, nevens secundair amide, vrij primair amide. Het schijnt wenschelijk te zijn, de waterige oplossing van de kaliumverbinding te voren in te dampen.

De afsplitsing van amine uit benzolsulfonaethylisopropylamide met sterk zoutzuur gaat met eene afsplitsing van de isopropylgroep gepaard.

5°. Diisopropylamine gedraagt zich, ook ten opzichte eener alcoholische oplossing van α-broomdinitrobenzol abnormaal. Evenmin verloopen de reacties van aethylisopropylamine met alcoholische oplossingen van α-broomdinitrobenzol en pikrylchloride op de gewone wijze, ofschoon aethylisopropylpikramide langs dezen weg met bevredigenden opbrengst kan bereid worden. Daarentegen bieden de syntheses van monoïsopropyl2.4-dinitroaniline en van monoïsopropylpikramide uit primair isopropylamine en alcoholische oplossingen van α-broomdinitrobenzol en pikrylchloride geenerlei bezwaren.

6°. Isopropyl2.4-dinitroaniline geeft met rookend salpeterzuur op de gewone wijze het overeenkomstige alkylpikrylnitramine.

7°. Alkylphenyl2.4-dinitroaniline geeft met rookend salpeterzuur als eindproduct alkylhexanitrodiphenylamine.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Het verdient geene aanbeveling om, bij de bereiding van 2.4-dinitroanilinen volgens de methode van CLEMM, het amine door toevoegen van kali weder uit het gevormde halogeenwaterstofzout vrij te maken.

II.

Het gebruik van het woord lichaam, waar chemische stof bedoeld wordt, is niet af te keuren.

III.

Ten onrechte zegt OSTWALD (Grundriss der allgemeinen Chemie S. 1):

„. . . . ein sehr allgemeines Naturgesetz . . . . . lautet: Wenn zwei Stoffe bezüglich einiger Eigenschaften übereinstimmen, so thun sie es auch bezüglich aller anderen Eigenschaften".

IV.

De algemeen verbreide meening, dat anilinzwart in sterk zwavelzuur oplosbaar zou zijn, is onjuist.

V.

Bij de reactie van GRIGNARD is de aether niet alleen oplosmiddel, maar tevens katalysator.

VI.

Het groen worden van met anilinezwart gekleurde stoffen, is niet te wijten aan reductie door zwaveligzuur.

VII.

De definitie „Katalyse is de versnelling (vertraging) van een langzaam (snel) verloopend chemisch proces door de tegenwoordigheid van een vreemd lichaam (katalysator)" is af te keuren.

VIII.

Uit de syntheses van SABATIER en SENDERENS van petroleumachtige lichamen kan geene aannemelijke hypothese over de vorming van natuurlijke petroleum worden afgeleid.

IX.

Het is ongewenscht, bij de behandeling der elektrolytische dissociatie de uitdrukking „vrije ionen" te bezigen.

X.

Door W. Marckwald is de eerste asymmetrische synthese verricht.

XI.

Door de proeven van Traube [B. **17** (1884), 1064] is het bestaan van koperjodide niet aangetoond.

XII.

„Gas" en „damp" beschouwe men als gelijkwaardige woorden.

XIII.

De opvatting van Lobry de Bruijn en Tijmstra over het mechanisme der salicylzuursynthese is volkomen aannemelijk.

XIV.

In de definitie „Een elektrolyt is eene chemische verbinding, welke in (gesmolten of in) opgelosten toestand den elektrischen stroom geleidt", dient het tusschen haakjes geplaatste gedeelte te vervallen.

XV.

De bekende verbindingen van halogeenzuren met aethers, acetonen en alcoholen steunen de theorie van het vierwaardige zuurstofatoom niet.

XVI.

Het is onnoodig, dat een scheikundige bekend is met Latijn en Grieksch.