

## Mittheilungen.

### 496. Arthur Calm: Ueber die Einwirkung des Anilins auf Resorcin und Hydrochinon.

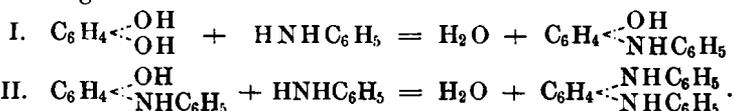
(Eingegangen am 9. Nov.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Versuche der HHrn. Professoren V. Merz und W. Weith und im Anschluss daran im hiesigen Laboratorium vorgenommene Arbeiten ergeben, gelingt die Umwandlung der einwerthigen Phenole in primäre und secundäre Amine am Besten, wenn für die Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen, wie Chlorzink oder Chlorcalcium, gesorgt wird.

Veranlasst durch die beiden Herren habe ich nun zwei mehrwerthige Phenole, das Resorcin und Hydrochinon, auf ihr Verhalten zunächst speciell zu Anilin geprüft.

Hier waren von vornherein viel zahlreichere Derivate als bei den einwerthigen Phenolen denkbar, da anzunehmen war, dass sich die Hydroxylgruppen successive durch stickstoffhaltige Radikale derselben oder verschiedener Art werden ersetzen lassen.

Auch war vorauszusehen, dass die intermediären Derivate den Charakter von Aminen und Phenolen vereinigen würden. Derart sollten Resorcin und Hydrochinon bei der Reaktion mit Anilin unter dem Einflusse von wasserentziehenden Mitteln, folgende Reactionsphasen zeigen.



In der That lassen sich die in den Gleichungen ausgedrückten Reaktionen experimentell durchführen. Besonders leicht erfolgt die Einwirkung des Anilins auf das Hydrochinon. Resorcin reagirt etwas schwerer. Die Bildung des Phenylendiaminderivates erfolgt nur unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln.

Im Folgenden beschreibe ich die Derivate des Resorcins und Hydrochinons getrennt und hintereinander.

#### Derivate des Resorcins.

##### *m*-Oxydiphenylamin.

- a) Darstellung aus Resorcin und Anilin mit Chlorcalcium.
- b) Darstellung aus Resorcin und Anilin für sich allein.

a) Erhitzt man das Resorcin mit wasserfreiem Chlorcalcium und Anilin, so wird die eine Hydroxylgruppe durch den Phenylimidrest ersetzt und verläuft diese Substitution in sehr glatter Weise.

Ich habe 1 Molekül reines Resorcin mit 4 Molekülen Anilin und 2 Molekülen Chlorcalcium im Rohr 8 Stunden auf 270—280° erhitzt. Im Rohre war eine doppelschichtige Masse enthalten, zu unterst befand sich etwas gelblich gefärbtes Chlorcalcium und darüber eine dunkelrothbraune von etwas helleren, glänzenden Krystallblättchen durchsetzte Masse.

Die Verarbeitung geschah entweder:

1. Durch Lösen in Säuren und hierauf folgende Fällung der Base.
2. Durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen.

Nach dem ersten Verfahren habe ich die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade mit gewöhnlicher Salzsäure erwärmt, hiebei trat vollständige Lösung zu einer braunrothen Flüssigkeit ein.

Dieselbe wurde mit vielem Wasser verdünnt, wobei sich ein dunkelrothbraunes, dickes Oel absetzte, welches nach einigem Stehen zu einem Magma röthlicher Krystallblättchen erstarrte.

Die salzsaure Lösung wurde filtrirt und der Rückstand einige Male mit Salzsäure ausgekocht, die verschiedenen Auszüge und Filtrate habe ich vereinigt.

Schliesslich hinterblieb ein geringer, braunrother, glänzender, wenig krystallinischer Rückstand von secundärem Reaktionsprodukt.

Statt mit gewöhnlicher Salzsäure kann auch von vornherein mit verdünnter Salzsäure gearbeitet werden. Es entfällt dann das Verdünnen mit Wasser und das secundäre Reaktionsprodukt bleibt gleichfalls ungelöst zurück. (Mit gewöhnlicher Salzsäure löst sich der Rohrinhalt aber leichter beim Erwärmen von den Rohrwandungen los.)

Das saure Filtrat, in welchem neben Anorganischem das etwa noch unveränderte Resorcin und das überschüssige Anilin enthalten sein musste, habe ich mit Sodalösung neutralisirt — so weit, dass keine bleibende Fällung entstand — und hierauf mit einer gesättigten Lösung von essigsauerm Natrium versetzt.

Die Flüssigkeit trübte sich milchig und schied dann in grosser Menge schwach röthlichgefärbte Blättchen ab. Dieselben habe ich filtrirt und getrocknet. Nach einmaliger Krystallisation aus reinem Wasser schmolzen sie konstant bei 81.5—82°.

Zu dem gleichen Körper wie oben gelangte ich auch direkt durch Destillation des Reaktionsproduktes mit überhitzten Wasserdämpfen.

Zu diesem Behufe habe ich den Rohrinhalt in einen Kolben gebracht, der im Oelbade auf 250—300° erhitzt war. Durch den Kolben wurde ein starker Strom von Wasserdampf getrieben, welcher, ehe er zur Substanz gelangte, ein kupfernes Schlangenrohr durchstrich, welches im Oelbade bis auf 300° erhitzt war.

Der gleiche Apparat diene auch bei späteren Versuchen. Bei der Destillation gieng zunächst und zwar raschen Tempos alles noch unveränderte Anilin über. Dann erschienen im Destillat schwach gefärbte oder ganz farblose kleine Blättchen. Ihnen folgte ein dickes, schwach-röthliches Oel, welches bald zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrte.

Als die übergehenden öligen Partien dunkelroth wurden, wechselte ich die Vorlage. Im Destillationskolben hinterblieb sehr wenig einer rothbraunen, festen, glänzenden Masse. (Offenbar identisch mit der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Substanz des früheren Verfahrens.)

Zur Entfernung von allenfalls noch anhängendem Anilin habe ich die vordem erwähnte brättrig-krystallinische Masse mit wenig Salzsäure digerirt. Sie wurde hierauf aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt und dabei in kleinen Blättchen erhalten, welche in jeder Beziehung mit dem vorerwähnten Körper (F. P. 82°) übereinstimmen.

Auch durch Behandlung mit kochender Sodalösung lässt sich dem noch gefärbten Körper der Farbstoff entziehen. Die reine Substanz geht in Lösung und krystallisirt bald aus. Die Verunreinigungen bleiben ungelöst zurück.

Die Analyse der nach den verschiedenen Methoden gereinigten Substanz bewies, dass ein Oxydiphenylamin und zwar in Berücksichtigung des Ausgangsmaterials zweifellos die *m*-Verbindung entstanden war.

		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden					
Ber. für N			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>12</sub>	144	77.84	78.33	77.94	77.93	—	—	— pCt.
H <sub>11</sub>	11	5.95	6.21	6.21	6.30	—	—	»
N	14	7.56	—	—	—	7.86	7.22	8.08 »
O	16	8.65	—	—	—	—	—	»
		185	100.00.					

Die Ausbeute an *m*-Oxydiphenylamin ist eine recht befriedigende. 20 g Resorcin lieferten 27.8 g dieses Körpers d. h. 83 pCt. der theoretisch möglichen Menge (33.4 g).

Aus 15 g Resorcin erhielt ich 22 g Oxydiphenylamin entsprechend 88.7 pCt. der theoretischen Ausbeute im Betrage von 25 g.

*m*-Oxydiphenylamin bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt wie schon erwähnt bei 81.5—82° und destillirt unzersetzt gegen 340°. Nach dem Erkalten erstarrt die Verbindung zu glänzenden Blättern, welche concentrisch der Langseite nach gruppiert erscheinen.

Der Oxykörper löst sich in viel heissem Wasser auf und weil er eine Imid- und Hydroxylgruppe enthält, sowohl in Säuren wie in Basen unter Salzbildung.

In der salzsauren Lösung entsteht durch Platinchlorid ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Von kochender Sodalösung wird die Oxyverbindung unverändert aufgenommen. Von Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton, Benzol u. s. w. wird es mit Leichtigkeit, von Ligroin nur wenig gelöst.

*m*-Oxydiphenylamin besitzt einen schwachen phenolartigen Geruch und erzeugt beim Verdampfen oder beim Verstauben Kratzen im Schlunde. In concentrirter reiner Schwefelsäure löst sich der Oxykörper farblos auf. Durch wenig Salpetersäure wird die Lösung intensiv rothbraun. Natriumnitrit erzeugt eine gelblichgrüne, stellenweise violette, Braunstein nach einiger Zeit eine blau violette Färbung.

#### Reduktion des *m*-Oxydiphenylamins zu Diphenylamin.

War die besprochene Substanz wirklich ein Oxydiphenylamin, so musste sie sich durch geeignete Reduktion in Diphenylamin überführen lassen. Dies ist in der That der Fall.

Ich habe meine Verbindung mit überschüssigem Zinkstaub innig vermischt, dann in ein kurzes auf einer Seite zugeschmolzenes Verbrennungsrohr gefüllt und vor das Gemenge eine Lage Zinkstaub gebracht. Zunächst wurde der vorgelegte Zinkstaub und dann das Gemisch von Zinkstaub mit der Substanz bis zum schwachen Glühen erhitzt.

Bald destillirte ein bräunliches Oel, welches partiell krystallinisch erstarrte. Das Destillat enthielt, wie leicht zu erkennen, u. a. etwas Anilin, welches durch säurehaltiges Wasser ausgezogen und in der üblichen Weise nachgewiesen wurde. (Carbylaminprobe-, Chlorwasserreaktion.) Ungelöst blieb ein krystallinischer Körper vom Geruch des Diphenylamins.

Ich habe denselben behufs weiterer Reinigung mit Wasser (unter Zugabe von Natronlauge um allenfalls noch unveränderte Oxysubstanz zu binden) destillirt. Bei der Destillation sammelte sich in der Kühlröhre eine weisse, blättrig-krystallinische Substanz, vom Schmp. 54° und Sdp. 294°. <sup>1)</sup> (Denselben Siedepunkt zeigte auch käufliches Diphenylamin.)

Das Derivat aus dem Oxydiphenylamin wurde zudem durch die Analyse als Diphenylamin festgestellt.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	Gefunden
C	85.21	85.43 pCt.
H	6.51	6.72 »

<sup>1)</sup> Die Acetylverbindung des Reduktionsproductes schmolz bei 99.5—100°. Nach Merz und Weith schmilzt Acetyldiphenylamin bei 99.5°.

Verbindungen des *m*-Oxydiphenylamins mit Säuren.*m*-Oxydiphenylaminsulfat,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}]_2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Der Oxykörper wurde in warmer nur mässig verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich hübsche, glänzende Nadeln ab, welche aus stark schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden konnten. Durch Wasser und Weingeist wird das Salz rasch zersetzt.

Die Analyse ergab das Vorliegen eines neutralen krystallwasserfreien Salzes.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	20.94	21.26	21.50	21.35 pCt.

Salzsaures *m*-Oxydiphenylamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ .

Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung des *m*-Oxydiphenylamins in kleinen, hübschen, weissen Nadelchen erhalten, die leicht zersetzlich sind.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.02	15.68 pCt.

Metallsalze des *m*-Oxydiphenylamins.

Das Kalium- und Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter warmer Kali- beziehungsweise Natronlauge in schönen farblosen Nadeln aus. Werden sie in wässriger Lösung erhitzt, so erfolgt Bräunung unter Entwicklung eines eigenthümlichen, isonitrilartigen Geruches.

Die Verbindungen des *m*-Oxydiphenylamins mit Erdalkali und schweren Metallen sind weniger in Wasser löslich als die Alkalisalze.

Nachstehende Reagentien veranlassen in den Alkalimetallsalzlösungen des *m*-Oxydiphenylamins Fällungen:

Chlorcalcium: schwacher grauer Niederschlag.

Chlorbaryum: schwach gefärbte, schöne, blättrig-krySTALLINISCHE Fällung.

Magnesiumsulfat: weisse, körnig krystallinische Fällung.

Zinknitrat: starker, grauer körniger Niederschlag.

Bleiacetat: graue körnige Fällung.

Eisenchlorid: graugrüner, körniger Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat: citronengelber körniger Niederschlag.

Kobaltnitrat: röthliche flockige Fällung.

Nickelsulfat: dicker, graulich, blättrigkrystallinischer Niederschlag.

Mangansulfat: bläulicher, dichter Niederschlag.

Baryum-*m*-Oxydiphenylamin.

*m*-Oxydiphenylamin wurde in wenig warmem Alkohol gelöst, Ammoniak hinzugefügt, mit heissem Wasser verdünnt und nach Zusatz von Chlorbaryumlösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich sehr schöne, schwach gelblich gefärbte Krystallblätter aus.

Nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser waren sie beinahe farblos und zeigten einen lebhaften benzidinähnlichen Glanz. Das Salz löst sich auch in Alkohol.

Im lufttrocknen Zustand enthält es Krystallwasser. Doch gelang es nicht, die Menge desselben direkt genau zu ermitteln. Das Salz zersetzt sich nämlich noch vor dem vollständigen Austritt des Wassers bei 130—140° unter Abscheidung gelblicher öliger Substanz und unter Auftreten eines starken carbylaminartigen Geruches.

Die Analyse der lufttrocknen Verbindung führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	23.02	22.86	23.11	23.07 pCt.

Das Baryumsalz wird durch Essigsäure unter Bildung von Baryumacetat und *m*-Oxydiphenylamin leicht zersetzt.

Hierauf beruht ein Verfahren, *m*-Oxydiphenylamin rasch in vollständig reinem Zustande darzustellen.

Ich hielt mich an das nur oberflächlich durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte oder an das aus der salzsauren Lösung durch Natriumacetat gefällte Reaktionsprodukt von Resorcin und Chlorcalciumanilin.

Es wurde in wenig Alkohol gelöst, mit Ammoniak und hierauf mit heissem Wasser und Chlorbaryum versetzt, gekocht, dann die Lösung von ausgeschiedenen graubraunen Partien siedend heiss in schwach überschüssige, verdünnte Essigsäure filtrirt. Bei langsamem Erkalten bilden sich grössere glänzende kaum noch gefärbte Krystallblätter, dagegen krystallisirte das *m*-Oxydiphenylamin beim raschen Abkühlen in kleinen weissen Blättchen heraus.

b) Resorcin und Anilin für sich allein wirken, wie bei dem ausgiebigen Reaktionsvermögen gegenüber dem Anilin zu vermuthen war, bei genügend erhöhter Temperatur auch ohne weiteres auf einander ein.

Ich habe daher Resorcin und Anilin im Verhältniss von 1:4 Molekül 10 Stunden auf 280—290°, eine andere solche Mischung 24 Stunden auf 300—310° erhitzt.

Der Rohrinhalt war in beiden Fällen eine dickliche rothbraune Flüssigkeit ohne irgend welche Ausscheidung.

Die Flüssigkeit wurde mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt. Erst ging Anilin über. Bei circa 250° erschienen weisse glänzende Blättchen, hierauf kamen rothe Oeltröpfchen, die in der Vorlage allmählich krystallinisch erstarrten.

Endlich folgte ein dickes rothes Oel, welches im Kühlrohr mit der Zeit in eine rothe wachsartige Masse übergieng. Im Destillationskolben hinterblieb sehr wenig von einer rothbraunen Masse.

Die weissen Krystallblättchen wurden durch Abwaschen mit Wasser, dem ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt worden waren, vom anhängenden Anilin befreit, und nachher aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt so perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 8.5 — 82°, also *m*-Oxydiphenylamin.

Das rothe Destillat (s. o.) wurde in wenig Alkohol gelöst, mit siedendem Wasser, Ammoniak und Chlorbaryum versetzt, dann aufgekocht.

Von einer ausgeschiedenen bräunlichen Substanz filtrirte ich heiss in Essigsäure, worauf eine weisse blättrige krystallinische Ausscheidung erfolgte.

Die ausgeschiedene Substanz erwies sich gleichfalls als *m*-Oxydiphenylamin.

Ergebniss der Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.84	78.26 pCt.
H	5.95	6.26 »

Es war also beim hohen Erhitzen von Resorcin und Anilin kein anderer Körper als *m*-Oxydiphenylamin entstanden.

Diphenyl-*m*-Phenylendiamin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Die Darstellung dieses Diamins sollte unter Benutzung von Chlorzink als wasserentziehendes Mittel gelingen.

Ich habe zu dem Behufe Chlorzinkanilin mit Resorcin mehrstündig auf 270—280° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt hatte aber eine schmierige Beschaffenheit und seine Verarbeitung war mühsam.

Auch als ich nur auf 250—260° erhitzte, war das Aussehen des Rohrinhaltes ein so wenig erfreuliches, dass es angezeigt erschien, wenn möglich bei noch niedrigerer Temperatur zu operiren.

In der That erwies sich 200—210° als ausreichend, obschon das Resultat auch in diesem Falle keineswegs allen Wünschen entsprach.

1 Molekül Resorcin wurde mit 2 Molekülen Chlorzink und 4 Molekülen Anilin 12 Stunden auf 200—210° erhitzt.

Das Rohr war von einer rothbraunen durchgängig nadelig krystallinischen Masse erfüllt. Zunächst versuchte ich den Rohrinhalt ohne ihn zu destilliren, zu verarbeiten.

Zu dem Behufe habe ich denselben mit Salzsäure ausgekocht, dann den braunrothen dunklen Rückstand mit Natronlauge behandelt.

Es hinterblieb eine schwarzbraune Masse, welche ich trotz Benutzung verschiedener Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nicht krystallisirt oder nur heller gefärbt erhalten konnte.

Daher griff ich zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Das Verfahren war das folgende.

Die rothe Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, hierbei entstand eine dunkel violetrothe Lösung, welche ich nach dem Verdünnen mit Wasser einige Zeit stehen liess und dann filtrirte.

Ungelöst war eine schwarzbraune, in der Hitze flüssige Masse, die beim Erkalten erst teigig und allmählich fest wurde. Diese Substanz habe ich mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, um so etwa noch anhängendes *m*-Oxydiphenylamin zu entfernen.

Sie bildete nun eine braunrothe, halbfeste, körnige Masse, welche mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurde. Mit dem Wasserdampf ging ein gelblich rothes Oel über, welches alsbald blättrig krystallinisch erstarrte. Die später destillirenden Partien hatten eine mehr bräunlich-rothe Färbung.

Mit der destillirten Substanz verfuhr ich wie folgt: Sie wurde in absolutem Alkohol gelöst, der beim Erkalten langsam bräunlich gefärbte Krystalle absetzte; diese wurden mit kaltem Alkohol abgewaschen; dadurch nahezu alle farbigen Verunreinigungen entfernt und so schliesslich schwach gefärbte Krystalle erhalten, welche nach Lösung in möglichst wenig heissem Alkohol in büschlig gruppirten, gut ausgebildeten, kleinen Nadelchen anschossen.

Die Ausbeute war, im Verhältniss zum Ausgangsmaterial so gering, dass ich darauf verzichten musste, nach obiger Methode irgendwie grössere Mengen der neuen Verbindung darzustellen. Das Chlorzink wirkt bei der Reaktion zwischen Resorcin und Anilin in offenbar nicht günstiger Weise, veranlasst unerquickliche Nebenprodukte. Ich versuchte diesem Uebelstande abzuhelfen.

Es gelang mir in der That, ein Verfahren zu ermitteln, das nicht nur im vorliegenden Fall, sondern auch in andern analogen Fällen sehr gute Resultate ergeben hat.

Versuche mit einer Mischung von Chlorcalcium, Chlorzink und Anilin.

Das Chlorcalcium wurde in grossem Ueberschusse angewandt. Man veranlasst in dieser Weise eine sehr wünschenswerthe Verthei-

lung des sonst allzu heftig reagirenden Chlorzinkanilins; auch wird bei den von mir gewählten Verhältnissen (auf 1 Molekül Chlorzink nahm ich meistens 6—8 Moleküle Chlorcalcium) alles zersetzte Chlorzinkanilin augenblicklich regenerirt und so der Bildung von zweifellos schädlich wirkendem Chlorzink vorgebeugt.

Ich erhitzte 1 Molekül Resorcin mit 4 Molekülen Anilin, 3 bis 4 Molekülen Chlorcalcium und  $\frac{1}{2}$  Molekül Chlorzink zunächst 20 Stunden auf circa  $210^{\circ}$ .

Doch ergaben spätere Versuche als vortheilhaft, das Erhitzen noch längere Zeit, 30—40 Stunden, zu unterhalten.  $220^{\circ}$  sind nicht zu überschreiten, da sich sonst unliebsame Vorgänge einstellen, welche schon am missfarbenen Aussehen der Reaktionsmasse zu erkennen sind.

Der Rohrinhalt bildet normal zwei Schichten. Die untere Schicht ist röhlich grau compact, grösstentheils wohl anorganisch. Darüber befindet sich eine spiessig oder nadlige braunrothe bis granatrothe Masse, deren Gefüge besonders an der Oberfläche (Gewebe von langen, verflachten Nadeln) sehr deutlich hervortritt.

Die gesammte Reaktionsmasse habe ich unter Anwendung entweder zunächst von Eisessig oder zunächst von Salzsäure verarbeitet.

#### Behandlung mit Eisessig.

Ich erhitzte die Masse mit überschüssigem Eisessig, bis endlich vollständige Lösung eingetreten war. Die hierbei erhaltene dunkelrothe bis braunrothe Flüssigkeit wurde grossentheils abdestillirt; sie lieferte einen krystallinisch erstarrenden Rückstand. Ich habe denselben mit Wasser durchgeschüttelt, wobei sich grauviolette Flocken abschieden. Die gut ausgewaschene Substanz wurde, um allenfalls noch vorhandenes *m*-Oxydiphenylamin zu entfernen, mit Lauge ausgekocht; sie schmolz hierbei, ging aber beim Erkalten nach und nach in einen braungelben, scheinbar krystallinischen Körper über.

Der Körper löste sich leicht unter grün bis gelbbrauner Farbe in warmem Weingeist. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Eindunsten warzig gehäufte, aus kurzen dicken Nadelchen zusammengesetzte Bildungen.

Ich habe die Krystallmasse mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in siedendem Alkohol gelöst. Die erkaltende Lösung setzte graulichgrüne Nadeln ab, welche in den Eigenschaften mit dem nach anderen Verfahrensarten gereinigten secundären Derivat des Resorcins übereinstimmten.

Die Anwendung von Eisessig führt schneller zum Ziele als diejenige von Salzsäure, jedoch ist die Trennung von primärem und secundärem Amin nicht so leicht wie beim Salzsäure-Verfahren.

### Behandlung mit Salzsäure.

Der Rohrinhalt (siehe oben) wurde mit mässig verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Ich erhielt eine rothe Flüssigkeit und eine geschmolzene, rothbraune, harzige Masse, welche beim Erkalten erstarrte. Die Lösung habe ich abgegossen und mit ihr die anorganischen Salze und den grössten Theil des *m*-Oxydiphenylamins entfernt.

Der harzartige Rückstand wurde nun mit überschüssiger Natronlauge tüchtig gekocht, hierbei verlor derselbe seine rothbraune Farbe und an ihre Stelle trat nach und nach eine grünlich-braune.

Sollte der alkalische Auszug *m*-Oxydiphenylamin enthalten (Fällung mit Essigsäure), so ist das Auskochen mit frischer Lauge zu wiederholen bis zum Verschwinden jeder Spur der Oxyverbindung.

Die rückständige Substanz zeigt, wenn normal gearbeitet wurde, bei dunkelbrauner Farbe als sehr charakteristisch einen Stich ins grüne bis gelblich-grüne; auf der Bruchfläche ist sie krystallinisch.

Behufs Reinigung wurde die Substanz entweder zuerst in warmem Benzol oder aber in warmem Weingeist gelöst. Ein Rückstand war in beiden Flüssigkeiten so gut wie nicht vorhanden.

Die alkoholische, auch grüne bis dunkel graugrüne Lösung setzte beim Erkalten massenhaft dick- bis flachnadhige, schwach grünlichgrau gefärbte Krystalle ab. Hat man die Verbindung so weit rein, so bieten sich drei Wege zur völligen Reindarstellung derselben:

1. Behandeln der heissen, alkoholischen Lösung mit Thierkohle.
2. Partielles Füllen der Benzollösung mit Ligroïn.
3. Combination dieser Verfahren.

Wird das erste Reinigungsverfahren benutzt, so besteht schon die erste Krystallisation aus nur noch wenig gelblich gefärbten, schwach glänzenden Nadeln. Die dritte Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle liefert endlich ein reines, so gut wie farbloses Präparat. Man darf nicht zu viel Kohle anwenden, weil diese Substanz zurückhält.

Als etwas umständlicher ist die Reinigung nach dem zweiten Verfahren. Benzol löst in der Wärme die Substanz reichlich auf. Wird die warme, bräunlich gelbe Benzollösung mit nicht zu viel Petroleumäther versetzt, so entsteht zunächst eine Trübung, dann scheiden sich bräunlich oder röthlich gefärbte Flocken und wenig gelbliche Krystallnadeln aus.

Die nun um vieles weniger gefärbte Lösung habe ich noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann vom kompakter gewordenen Niederschlag abfiltrirt. Im Filtrat schossen sehr bald hellgelbliche, gut ausgebildete, büschlig gruppirte, Krystallnadeln an. Wird

diese Krystallisation nochmals einer Behandlung wie oben unterzogen, so erhält man fast farblose Nadeln.

Die verschiedenen Mutterlaugen wurden mit den durch Ligroin erhaltenen und wieder in Benzol aufgenommenen Niederschlägen vereinigt, dann diese Lösung unter abermaliger partieller Fällung mit Ligroin weiter verarbeitet, sie lieferte auch eine neue Partie Krystallnadeln.

Uebrigens ist ohne Zweifel am besten, das Verfahren der Krystallisation aus Weingeist mit Thierkohle und dasjenige der theilweisen Fällung aus Benzollösung durch Ligroin in beliebiger Folge nach einander anzuwenden. Man gelangt so am schnellsten zum Ziel und erhält ein ganz farbloses Präparat.

Bei einigen späteren Versuchen habe ich die nur vom Oxydiphenylamin befreite, sonst noch rohe Reaktionsmasse nicht zuerst aus Weingeist sondern aus Benzolligroin umkrystallisirt und so die Hauptreinigung vollzogen, im Uebrigen wurde, wie oben mitgetheilt, vorgegangen. Diese Abänderung scheint unter Umständen Werth zu haben, beziehungsweise das weitere Reinigungsverfahren zu fördern.

Wie die Analyse von reinem farblosen Präparat ergab, war daselbe die erwartete Verbindung:

Ber. für $C_{18}H_{16}(NHC_6H_5)_2$			Gefunden		
			I.	II.	III.
$C_{18}$	216	83.08	83.23	83.03	— pCt.
$H_{16}$	16	6.15	5.71	6.12	— »
$N_2$	28	10.77	—	—	10.77 »
	260	100.00.			

Diphenyl-*m*-phenylendiamin bildet farblose, verflachte Nadeln vom Schmelzpunkt 95°, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. In geringer Menge wird das Diamin von concentrirter Salzsäure, leicht von concentrirter Schwefelsäure gelöst. Von Aether, heissem Benzol wird es leicht, weniger kaltem Benzol und heissem Alkohol, von kaltem Alkohol und von warmem Ligroin nur spärlich aufgenommen.

Das Diphenyl-*m*-phenylendiamin giebt einige sehr charakteristische Farbenreaktionen. Seine an und für sich farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Kaliumnitrat oder Salpetersäure gelblich grün, dann blau-violett tingirt. Natriumnitrit bewirkt eine röthlich violett-blaue Färbung. Durch Kaliumbichromat erfolgt nach einiger Zeit Grün- dann Blau-violett-färbung; letztere tritt auch beim schwachen Erwärmen der schwefelsauren Lösung mit Braunstein auf. ;

Salzsaures Diphenyl-*m*-phenylendiamin,  
 $C_6H_4[NH \cdot C_6H_5 \cdot HCl]_2$ .

Wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des Diphenylkörpers dargestellt. Zunächst schieden sich farblose Nadelchen aus, dann erschien aber in grösserer Menge eine graulich, wenig krystallinische Masse, von anhängendem Benzol und Salzsäure wurde das Salz durch Stehen über Kali und Paraffinstücken befreit. Das Salz zersetzt sich allmählich unter Abgabe von Salzsäure; besonders leicht bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Die Analyse des Salzes lieferte:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	21.32	20.75 pCt.

Diacetyldiphenyl-*m*-phenylendiamin,  
 $C_6H_4(NC_6H_5 \cdot C_2H_3O)_2$ .

Das Diamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130—140° erhitzt, die ölige Reaktionsmasse mit warmer Sodalösung behandelt, dann mit vielem kaltem Wasser vermischt, worauf sich langsam eine körnig krystallinische, schwach gelbliche Substanz abschied. Ich habe dieselbe in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und sie aus dem farblosen Filtrat beim Erkalten in weissen körnigen Krystallen erhalten.

Genau dieselbe Substanz bekam ich bei der Einwirkung von Chloracetyl auf das in Benzol gelöste Diphenyl-*m*-phenylendiamin und nach einem dem oben mitgetheilten Gang sich anschliessenden Verfahren.

Die Acetylverbindung löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Benzol, namentlich beim Erwärmen, dann in Chloroform, aber nur sehr wenig in Wasser und Ligroin. Schmelzpunkt 163°. Bestimmung des Stickstoffgehaltes:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C <sub>22</sub>	264	76.74	—	—	
H <sub>26</sub>	20	5.81	—	—	»
N <sub>2</sub>	28	8.14	7.94	8.04	»
O <sub>2</sub>	32	9.31	—	—	»
	344	100.00.			

Dibenzoyldiphenyl-*m*-phenylendiamin,  
 $C_6H_4(NC_6H_5C_6H_5O)_2$ .

Die Metabase wurde mit etwas mehr als 2 Molekülen Benzoylchlorid auf 140—150° erhitzt. Aus der gelbrothen Lösung schieden sich beim Erkalten massenhaft körnig bis warzig krystallinische Bil-

dungen aus. Ich entfernte das überschüssige Benzoylchlorid durch Digestion mit warmer Sodalösung.

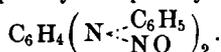
Der gelbliche, krystallinische Rückstand wurde in einem warmen Gemisch von Benzol mit ein Drittheil Ligroïn gelöst. Beim Erkalten schossen kleine Krystallblätter an, welche ich durch 2—3 maliges Umkrystallisiren ganz weiss erhalten habe.

Die Benzoylverbindung löst sich leicht in heissem Benzol und in Chloroform, weniger leicht in heissem Alkohol und in Aether, schwer in kaltem Alkohol und in Ligroïn. Schmelzpunkt 184°.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>32</sub>	384	82.05	—	pCt.
H <sub>24</sub>	24	5.13	—	»
N <sub>2</sub>	28	5.98	5.98	»
O <sub>2</sub>	32	6.84	—	»
	468	100.00		

Dinitrosodiphenyl-*m*-phenylendiamin,



Behufs der Darstellung dieses Körpers setzte ich zu einer alkoholischen Lösung des Diphenyl-*m*-phenylendiamins die doppelte molekulare Menge Salzsäure, dann langsam Natriumnitrit.

Durch dieses erfolgte eine intensiv kirsch- bis violettere Färbung, welche, nachdem etwas mehr als 2 Moleküle des Nitrits zugefügt worden war, langsam in's hellrothe umschlug. Die gelbrothe Lösung (zweckmässig mit etwas Aether zu vermischen) schied über Nacht hübsche, gelbe Nadeln aus, welche ich abfiltrirt, aus möglichst wenig Aether und Alkohol umkrystallisirt und so völlig rein erhalten habe.

In den Mutterlaugen der ersten Krystallisation fand sich noch ein zweiter Körper von höherem Schmelzpunkt, aber in nur geringer Menge, und ist daher nicht näher untersucht worden.

Die Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, kaum in Ligroïn; sie krystallisiren am schönsten aus einer Mischung von Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 102°.

Ihre Analyse stimmte auf das erwartete Dinitrosodiphenyl-*m*-phenylendiamin.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C <sub>18</sub>	216	67.92	67.84	—	—	pCt.
H <sub>14</sub>	14	4.40	4.70	—	—	»
N <sub>4</sub>	56	17.61	—	16.79	16.85	»
O <sub>2</sub>	32	10.07	—	—	—	»
	318	100.00				

Das Dinitrosoderivat löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit sehr charakteristischer, prachtvoll violettblauer Farbe auf. Wird es mit Phenol mit obiger Säure vermischt, so tritt eine blauviolette, allmählich nachgrünende Färbung ein.

### Derivate des Hydrochinons.

#### I. *p*-Oxydiphenylamin.

- a) Darstellung aus Hydrochinon, Anilin und Chlorcalcium.
- b) Darstellung aus Hydrochinon und Anilin für sich allein.

a) 1 Molekül Hydrochinon wurde mit 4 Molekülen Anilin und 2 Molekülen Chlorcalcium 8—10 Stunden auf 250—260° erhitzt.

Das Rohr wies 2 Schichten auf, nämlich eine untere helle, gelbliche Schicht, darüber eine bräunlichrothe blättrige Masse.

Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in verschiedener Weise. Der Uebersichtlichkeit wegen sei die Beschreibung wie folgt geordnet:

1. Wiederholte Destillation mit überhitztem Wasserdampf.
2. Einmalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf und darauf Behandlung mit Salzsäure.
3. Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure.

Nach dem ersten Verfahren wurde der Rohrinhalt in einem früher beschriebenen Apparate mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Allen andern zuvor destillirte das unveränderte Anilin. Als die Oelbadtemperatur auf 260—280° gestiegen war, folgte in grosser Menge eine hellgelbe zum Theil noch geschmolzene Substanz und traten abgesehen prachtvoll, farblose glänzende Blättchen auf.

Die noch flüssige Masse erstarrte jedenfalls im untern Theil des Kühlers und musste sie zeitweise herausgezogen werden. Im Destillationskolben hinterblieb ein unerheblicher bräunlicher Rückstand.

Behufs weiterer Reinigung habe ich das Destillat noch ein- oder zweimal mit Wasserdämpfen übergetrieben und es hierbei in Gestalt farbloser kompakter Blättchen erhalten, die für die meisten Zwecke genügend rein sind.

Zur Schmelzpunktbestimmung habe ich die Blättchen noch zweimal aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und fixirte denselben zu 68—69°.

Bei der zweiten Verarbeitungsart hielt ich mich an das schon einmal mit Wasserdämpfen destillirte Produkt.

Ich digerirte es mit verdünnter warmer Salzsäure, in der es sich bis auf einen nur geringen bräunlichen Rückstand löste, den ich abfiltrirte. Die schwach grünliche Lösung wurde mit Soda bis zum Eintritt eines geringbleibenden Niederschlags, in dem sich die Verunreinigungen sammeln, versetzt, dann filtrirt und nun mit überschüssiger Natriumacetatlösung vermischt.

Es erfolgte eine bedeutende Ausscheidung kleiner, schwach röthlich- bis gelblichweisser Blättchen.

Den Niederschlag habe ich abfiltrirt, ausgewaschen, schliesslich, um Feuchtigkeit zu entfernen, anhaltend auf dem Wasserbade geschmolzen. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze schön grossblättrig krystallinisch.

Reinigungsversuche durch Umkrystallisiren aus wässrigem Wein- geist führten nicht rasch genug zum Ziel. Besser ist es die Substanz mit so viel kaltem Aether oder Benzol zu digeriren, als gerade zur Lösung hinreicht, und dann die Lösung, eine graugelbe Flüssigkeit, mit Ligroïn bis zum Eintritt einer bleibenden Ausscheidung zu versetzen. Letztere, welche bald erfolgte, war zunächst ein röthliches oder schwach bräunliches Oel, das aber sehr rasch blättrig-krystallinisch erstarrte.

Das Filtrat schied auf Zusatz von mehr Ligroïn oder bei freiwilligem Eindunsten langgestreckte Krystallblätter bis Flitter ab, welche mit Ligroïn abgewaschen und hierbei so gut wie völlig weiss erhalten werden.

Umgeht man schliesslich, und hiermit komme ich auf das dritte der oben aufgestellten Verfahren, die Destillation mit Wasserdampf und behandelt das Reaktionsprodukt direkt mit Salzsäure, so kann zwar auch in dieser Weise ein reines Präparat erzielt werden, aber die Reinigung durch partielle Fällung und durch Krystallisation ist dann eine umständlichere. Durch die Destillation werden eben gewisse Verunreinigungen mit einem Male entfernt, welche dem nicht destillirten Körper hartnäckig anhängen.

Um auch hier zu ganz reinem Produkt zu gelangen, wird zweckmässig so verfahren, dass man die mit Natriumacetat gefällte Substanz in möglichst wenig Benzol löst, dann zur Lösung so lange Ligroïn setzt, unter zeitweisem Abgiessen desselben vom entstandenen Niederschlag, bis sich nur noch wenig gefärbte Blättchen abzuschneiden beginnen.

Durch überschüssiges Ligroïn veranlasst man in der getrennten Flüssigkeit eine ausgiebige Krystallisation und wird schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Benzolligroïn die ganz reine Verbindung erhalten.

Die Analyse der Verbindung bestätigte, dass in ihr das *p*-Oxydiphenylamin gegeben war.

	Ber. für $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH} \end{array} C_6H_5$		Gefunden		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C <sub>12</sub>	144	77.84	77.63	—	»
H <sub>11</sub>	11	5.95	6.42	—	»
N	14	7.56	—	7.85	»
O	16	8.65	—	—	»
	185	100.00			

Das *p*-Oxydiphenylamin krystallisirt in Blättchen bis Flittern, welche im ganz reinen Zustande bei 70° schmelzen. Schon spurweise Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt bedeutend hinunter.

Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten grossblättrig krystallinisch. Ihr Siedepunkt liegt bei 330°. Auffallend ist die That- sache, dass das *p*-Oxydiphenylamin niedriger schmilzt, als das Metaisomere (82°), während ja sonst in der Regel den Para- isomeren der höhere Schmelzpunkt zukommt.

Durch reine concentrirte Schwefelsäure wird das *p*-Oxydiphenyl- amin so gut wie farblos gelöst. Durch etwas hinzugefügte Salpeter- säure tritt braungelbe bis braunrothe Färbung ein.

Das *p*-Oxydiphenylamin löst sich leicht in Methyl- und Aethyl- alkohol, in Aether, Chloroform, in warmem Benzol und Toluol, spärlich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und in Ligroin. Von verdünnten Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, von verdünnten Laugen, auch von heissem Barytwasser wird die *p*-Oxy- verbindung leicht aufgenommen.

Die Ausbeute an *p*-Oxydiphenylamin lässt nicht viel zu wünschen übrig. Sie ist am grössten, wenn auf 250—260° erhitzt worden ist. Unterhalb dieser Temperatur entsteht überhaupt weniger Paraoxybase, während dagegen oberhalb derselben ein Theil der Oxyverbindung durch weitere Reaction mit dem überschüssigen Anilin in Phenyl- diaminderivat übergeht.

Auf 10 g Hydrochinon erhielt ich 14—16 g *p*-Oxydiphenylamin, d. h. 83—95 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

#### Reduktion des *p*-Oxydiphenylamins zu Diphenylamin.

Das *m*-Oxydiphenylamin wird, wie früher angeführt, durch Zink- staub zu Diphenylamin reducirt.

Ganz gleich verhält sich das *p*-Oxydiphenylamin. Die *p*-Oxy- verbindung wurde, mit Zinkstaub gemischt, bei schwacher Gluth destillirt. Hierbei entwich ein weisser, bittermandelölartig riechender Dampf, worauf ein gelbliches Oel folgte, das bald blättrig krystallinisch erstarrte.

Wie sich bei näherer Untersuchung zeigte, bestand diese Substanz in der Hauptmenge aus Diphenylamin, welches durch seinen Schmelz- punkt 54°, Siedepunkt 294°, die Farbenreaktionen und Schmelzpunkt der charakteristischen Acetylverbindung 99.5° leicht zu charakteri- siren war.

Ueberdies war etwas Anilin entstanden.

Salzsaures *p*-Oxydiphenylamin,  
 $C_{12}H_{11}NO \cdot HCl$ .

Wird in eine Benzollösung der *p*-Oxybase Chlorwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich das obige Salz theils in feinen weissen Nadeln, theils in Form einer compakteren, weniger deutlich krystallinischen schwach grünlichweissen Masse aus.

Am Licht färben sich auch die weissen Nadeln grünlich. Durch Wasser wird das Salz zersetzt.

Chlorbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.03	15.65 pCt.

Metallsalze des *p*-Oxydiphenylamins.

Die Salze des *p*-Oxykörpers mit Alkali- und Alkali-Erdmetallen sind leichter löslich und nicht so krystallisationsfähig wie die Salze der isomeren Meta-Verbindung.

Auch hier entstehen durch Metallsalze Fällungen:

Chlorbaryum: weisse, nadlig krystallinische Ausscheidung,  
 Zinknitrat: starker, flockig hellröthlicher Niederschlag,  
 Mangansulfat: wenig gefärbter schwacher Niederschlag,  
 Kupfersulfat: grünlicher Niederschlag,  
 Nickelsulfat: reichlicher, wenig gefärbter Niederschlag,  
 Kobaltnitrat: nadlig krystallinischer, röthlicher Niederschlag,  
 Quecksilberoxydulnitrat: starker, gelber Niederschlag.

b) Hydrochinon und Anilin wirken bei höherer Temperatur auch ohne weiteres in ausgiebiger Weise auf einander ein.

Hierbei entstehen zwei Körper; der eine löst sich in verdünnter Salzsäure leicht auf, der andere schwer oder gar nicht. Das Mengenverhältniss dieser Körper variiert mit der Höhe und der Zeitdauer der Erhitzung.

Nur bei sehr lange fortgesetztem Erhitzen bildet sich viel von der in Salzsäure unlöslichen Verbindung, d. i. hiernach offenbar das Derivat eines primären Reaktionsproduktes.

Ich habe 1 Molekül (10 g) Hydrochinon mit 4 Molekülen (36 g) Anilin im Rohre 16 Stunden lang bei 290—300° erhalten.

Der Rohrinhalt bestand aus einer grünlich bis bräunlichgelben, weichen honigartigen Masse, mit eingemengten, hellgelblichen bis farblosen schönen Krystallblättern.

Bei der Verarbeitung dieser Masse verfuhr ich nicht anders als bei den Versuchen mit Hydrochinon und Anilin unter Zuhülfenahme von Chlorcalcium.

Es ist vorauszusehen, dass die Gegenwart oder aber die Anwesenheit des unorganischen Körpers weder auf den Verlauf der Destillation mit Wasserdampf, noch auf denjenigen der Extraktion mit verdünnter Salzsäure einen alterirenden Einfluss ausüben kann.

In der That stimmten die bei den verschiedenen Versuchsreihen gemachten Erfahrungen im Wesentlichen überein. Ich verzichte daher auch auf eine eingehende Beschreibung der neuen Versuche und erwähne allein, dass nur wenig in Salzsäure nicht lösliche Substanz erhalten wurde.

Der lösliche Körper war nach allen Eigenschaften (Schmp. 70°) offenbar das bereits ausführlich beschriebene *p*-Oxydiphenylamin. Dies geht auch aus der Elementaranalyse hervor:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.84	77.71 pCt.
Wasserstoff	5.95	6.43 »

Die Ausbeute an *p*-Oxydiphenylamin ist sehr bedeutend.

Ich erhielt aus 10 g Hydrochinon 15 g Oxybase, gleich 88 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin,  
 $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ .

Auch diese Verbindung habe ich in verschiedener Weise mit und ohne die Unterstützung wasserentziehender Mittel dargestellt; nämlich:

- 1) aus Hydrochinon Anilin und Chlorzink,
- 2) » Hydrochinon Anilin und Chlorcalcium,
- 3) » Hydrochinon Anilin Chlorzink und Chlorcalcium,
- 4) » Hydrochinon und Anilin für sich allein.

Die besten Resultate erhält man bei Benutzung einer Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink, aber auch Hydrochinon und Anilin für sich liefern unter Umständen eine reichliche Ausbeute an Diphenyl-derivat.

Ich lasse nun eine kurze Beschreibung der einzelnen Darstellungen folgen:

1. Hydrochinon und Chlorzinkanilin.

Hydrochinon (10 g) und Chlorzinkanilin (60 g) wurden im Verhältniss von 1:2 Molekülen 12 Stunden auf 200—210° erhitzt.

Diese Temperatur muss sorgsam eingehalten werden; wird sie überschritten, so entstehen unerquickliche, harzige Produkte. Bei obigem Versuch bildete der Rohrinhalt eine grauviolette, an der Ober-

fläche blättrig-krystallinische und auch auf der Bruchfläche unverkennbar krystallinische Masse.

Dieselbe wurde behufs Entfernung der anorganischen Salze, sowie von *p*-Oxydiphenylamin mit verdünnter Salzsäure anhaltend unter Rückfluss gekocht; hierbei entstand eine braunrothe Lösung; ich habe sie erkalten lassen, dann filtrirt.

Als Rückstand blieb ein schwarzbrauner Körper, welcher, um noch allenfalls zurückgehaltene *p*-Verbindung zu beseitigen, mit kochender Natronlauge behandelt und dabei gelbbraun erhalten wurde.

Wie sich zeigte, ist es vortheilhaft, diesen Körper mit Wasserdampf überzutreiben, aber ihn noch vorher, weil dann das Destillat bessere Eigenschaften besitzt, mit Eisessig zu behandeln. Durch kochenden Eisessig ging bis an einen geringen Rückstand, welcher abfiltrirt wurde, alles in Lösung. Das braunrothe, in viel Wasser gegossene Filtrat schied eine theils klumpige, theils flockige dunkelgrauviolette Substanz aus, die mit reinem, zuletzt mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen wurde und hierbei eine gelblichgraue Farbe annahm.

Nun folgte die Destillation mit sehr stark überhitztem Wasserdampf. Die ersten, wenig erheblichen Partien des Destillats waren unverkennbar blättrig-krystallinisch, die späteren Theile aber kaum noch krystallinisch dicht und stärker gelblich gefärbt. Diese Substanz wurde, behufs ihrer Krystallisation, in heissem Benzol gelöst. Aus der noch ziemlich dunklen Lösung schossen graue Blättchen an, welche ich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol wenigstens nahezu habe entfärben können.

Die völlige Reinigung gelingt durch Krystallisation aus viel kochendem Lignoïn oder, da die Löslichkeit in dieser Flüssigkeit sehr gering ist, vortheilhafter aus einer Mischung von Lignoïn mit nicht zu viel Benzol. (Gangbare Variationen des hier mitgetheilten Verfahrens werden sich übrigens aus späteren Mittheilungen ergeben.)

Derart wurden farblose, lebhaft glänzende Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 152°.

Statt das Reaktionsprodukt von Hydrochinon und Chlorzinkanilin mit Salzsäure und Natronlauge auszukochen, kann man, um rascher zum Ziele zu gelangen, es auch ohne weiteres mit Eisessig erhitzen. Durch diesen erfolgt eine beinahe vollständige Lösung zu einer rothbraunen bis violettbraunen Flüssigkeit, und es hinterbleibt blos wenig von einer dunklen Substanz.

Die Lösung wurde mit Wasser gefällt filtrirt, mit Natronlauge ausgekocht und weiter ganz so wie beim früheren Verfahren behandelt. Das derart erhaltene Präparat hatte auch genau gleiche Eigenschaften. Schmelzpunkt 152°.

## 2. Diphenyl-*p*-phenylendiamin aus Hydrochinon, Anilin und Chlorcalcium.

Wie ich mitgetheilt habe, liefern Hydrochinon und Anilinchlorcalcium beim Erhitzen auf 260° sehr viel *p*-Oxydiphenylamin. Steigert man die Temperatur auf 290°, so erfolgt jetzt in ausgiebigem Betrage eine weitere Metamorphose, beziehungsweise entsteht Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Der Rohrinhalt war ein wenig dunkler gefärbt als bei weniger hohem Erhitzen. Er wurde ohne weiteres mit stark überhitztem Wasserdampf behandelt.

Zuerst ging Anilin über, dann folgte in farblosen glänzenden Blättchen *p*-Oxydiphenylamin, zuletzt destillierte, wenigstens der Hauptsache nach, das Diphenyl-*p*-phenylendiamin. Die Erscheinungen bei dieser Destillation entsprechen ziemlich genau denjenigen, welche ich früher gelegentlich der Darstellung des Diamins aus Hydrochinon mit Chlorzinkanilin angeführt hatte.

Das durch Auskochen mit Natronlauge von aller Oxyverbindung befreite Destillat löste sich mit wenig Rückstand in siedendem Benzol. Auf Zusatz von Ligroïn schied sich eine dunkle, schmierige Substanz aus. Das Filtrat davon setzte beim Erkalten noch graulich gefärbte Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Benzolligroïn weiss und rein erhalten wurden und durchaus die Eigenschaften der früheren Präparate (Schmelzpunkt 152°) zeigten.

## 3. Diphenyl-*p*-phenylendiamin aus Hydrochinon Anilin und einer Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink.

Wie bei der Darstellung des Diphenyl-*m*-phenylendiamins erwies sich die Mischung von Chlorcalcium und Chlorzink auch hier ganz besonders vorthellhaft.

Ich habe 1 Molekül Hydrochinon mit 4 Molekülen Anilin, 3—4 Molekülen Chlorcalcium und  $\frac{1}{2}$  Molekül Chlorzink 18 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete zwei Schichten. Zu unterst eine graue, wenig krystallinische darüber eine graubraune, ausgesprochen nadlig krystallinische Masse (besonders an der Oberfläche deutlich die Struktur zu erkennen).

Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes kann die Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen umgangen werden.

Ich habe dasselbe zunächst mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei sich viel dunkles Oel ausschied und die saure Lösung sich langsam grünlich färbte. Das Oel selbst nahm nach und nach eine teigige Beschaffenheit an und erschienen in ihm krystallinische Theile.

Es wurde mit Natronlauge ausgekocht (bedeutender Pseudocyanürgeruch), dann mit Wasser ausgewaschen; die entstandene feste Masse getrocknet, und mit Benzol rückfliessend gekocht. Ungelöst blieb in geringer Menge eine dunkle Substanz. Das Filtrat davon setzte beim Erkalten dunkelgraue nur wenig deutlich blätterige Krystalle ab, welche mit Alkohol ausgewaschen wieder in kochendem Benzol aufgenommen, dann in dieser Lösung bis zur starken Trübung mit Ligroïn versetzt wurden, worauf eine dunkle Ausscheidung entstand.

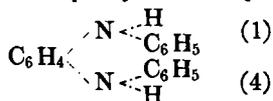
Aus dem heissem Filtrat krystallisirten alsbald graulich-weiße Blättchen, die sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol vollständig entfärben liessen und nun einen silberähnlichen Glanz zeigten. Alle Eigenschaften dieser Krystalle stimmten überein mit denjenigen der Präparate nach den andern Darstellungsweisen. Schmelzpunkt gleichfalls 152°.

4. Hydrochinon und Anilin liefern bei hinlänglich hohem und langem Erhitzen, nämlich circa 24 Stunden auf 300—320° schon für sich allein in reichlicher Menge das sekundäre Reaktionsprodukt.

In den Röhren befand sich eine graugelbe, körnig bis blättrig krystallinische Masse und daneben viel braunes Oel. Den Röhreninhalt habe ich unter Destillation mit überhitztem Wasserdampf, Anwendung von Säure, von Lauge, dann durch Lösen in kochendem Benzol sammt theilweisem Fällen mit Ligroïn u. s. w. so verarbeitet, wie früher Gesagtem zu entnehmen ist.

Wiederum wurden weiße, blättrige Krystalle mit dem Schmelzpunkte 152° erhalten.

Die Analyse der auf verschiedenem Wege erlangten Substanz bestätigte, dass in ihr das diphenylirte Paraphenylendiamin



gegeben war.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
C <sub>18</sub>	216	83.08	83.11	83.06	—	
H <sub>16</sub>	16	6.15	6.26	6.27	—	»
N <sub>2</sub>	28	10.77	—	—	11.09	»
	260	100.00.				

Das Diphenyl-*p*-phenylendiamin bildet schöne, farblose Blättchen von schon mehrfach erwähntem Schmelzpunkt, destillirt bei hoher Temperatur unverändert über.

In warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Aether und Chloroform ist das Diamin leicht löslich, weniger leicht löst es sich in selbst warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Das Diphenyl-*p*-phenylendiamin liefert einige charakteristische Farbenreaktionen.

Durch concentrirte reine Schwefelsäure wird es farblos gelöst. Versetzt man diese Lösung mit etwas Salpetersäure, Salpeter oder Natriumnitrit, so erfolgt eine prachtvoll kirschrothe bis fuchsinrothe Färbung; je nach der Menge des Oxydationsmittels. Diese Erscheinung giebt ein gutes Erkennungsmittel dieses Körpers ab.

Die gleiche Färbung wird durch Chlorwasser hervorgerufen. Bromwasser tingirt die schwefelsaure Lösung rothviolett, dann blauviolett. Braunstein veranlasst nach einigem Stehen eine violette bis violettblaue Färbung. Rauchende Salpetersäure allein und in nur geringer Menge mit dem Diamin zusammengebracht, färbt sich intensiv blutroth.

Salzsaures Diphenyl-*p*-phenylendiamin,  
 $C_{18}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ .

Diese Verbindung scheidet sich aus der Benzollösung des Diamins beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ab, theils in weissen feinen Nadeln, theils auch als körnig krystallinische, graulichweisse Masse.

Durch Wasser wird das salzsaure Salz leicht und vollständig zersetzt.

	Berechnet	Gefunden
Chlorgehalt	21.32	21.35 pCt.

Diacetyldiphenyl-*p*-phenylendiamin,  
 $C_6H_4 \left\{ N C_6H_5 \cdot C_2H_3O \right\}_2$ .

Diphenyl-*p*-phenylendiamin wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf circa 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt habe ich in Wasser eingetragen, die hierbei ausgeschiedene, körnig krystallinische Masse mit verdünnter Sodalösung digerirt, darauf abgewaschen, endlich in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht.

Aus dem hellgelben Filtrat krystallisirten nach einigem Stehen beinahe weisse, kleine derbe Tafeln bis kurze Prismen, Schmelzpunkt 191.7°. Die Acetylverbindung löste sich leicht in warmem Benzol und in Chloroform, weniger leicht in heissem Alkohol, ziem-

lich schwer in kaltem Benzol oder Alkohol, schwer in Ligroin, nicht in Wasser.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>22</sub>	264	76.74	77.15 pCt.
H <sub>20</sub>	20	5.84	6.05 »
N <sub>2</sub>	28	8.14	— »
O <sub>2</sub>	32	9.31	— »
	468	100.00.	

Dibenzoyldiphenyl-*p*-phenylendiamin,



Wird das Diphenyl-*p*-phenylendiamin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 180° erhitzt, so entweicht sehr reichlich Chlorwasserstoff. Aus der gelbbraunlichen Lösung schossen beim Erkalten körnig krystallinische Bildungen an, welche ich vom anhängenden Benzoylchlorid durch warme Sodalösung befreite, dann ausgewaschen und aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert habe. Dabei erhielt ich gelbliche Nadeln, die sich durch Umkrystallisieren nur schwer entfärben liessen.

Besser ist es, die körnig krystallinische Masse in siedendem Benzol zu lösen, hierauf Ligroin zuzusetzen, bis eine Fällung eingetreten ist und nun bei Siedhitze zu filtrieren. Das Filtrat lieferte schon annähernd weisse Nadeln und wurden dieselben durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren völlig weiss und rein erhalten.

Die Benzoylverbindung wird von heissem Benzol, Toluol, Amylalkohol, Chloroform ziemlich leicht, von kaltem Benzol spärlich gelöst und nur sehr wenig von Ligroin, ebenso von kaltem Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 218.5°.

Die Analyse stimmte auf das Dibenzoyldiphenyl-*p*-phenylendiamin.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>32</sub>	384	82.05	81.73	— pCt.
H <sub>24</sub>	24	5.13	5.21	— »
N <sub>2</sub>	28	5.98	—	6.19 »
O <sub>2</sub>	32	6.84	—	— »
	468	100.00.		

Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin,



Versetzt man eine kalt gesättigte Eisessiglösung des Diphenyl-*p*-phenylendiamins mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 Moleküle) in sehr concentrirter wässriger Lösung, so schiessen nach einigem

Stehen schön goldgelbe, glänzende Krystallblättchen an, welche abfiltrirt mit etwas Eisessig, dann Alkohol ausgewaschen, schliesslich im Exsiccator oder bei mässiger Wärme (50°) getrocknet wurden.

In der Mutterlauge veranlasste Wasser einen gelblichen flockigen Niederschlag, ich habe denselben jedoch wegen seiner weniger guten Eigenschaften nicht näher untersucht.

Die goldgelben Krystallblättchen wurden bei 50—60° bis zu konstantem Gewicht behutsam getrocknet, dann analysirt, wobei sie sich als das erwartete Dinitrosamin erwiesen.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C <sub>18</sub>	216	67.93	68.13	—	»
H <sub>14</sub>	14	4.40	4.79	—	»
N <sub>4</sub>	56	17.61	—	17.32	»
O <sub>2</sub>	32	10.06	—	—	»
	318	100.00.			

Der Nitrosokörper löst sich nur schwer in Weingeist, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen intensiv roth, wahrscheinlich unter Zersetzung. Heftig wirkende Reduktionsmittel, so Zinkstaub und Eisessig, lassen aus dem Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin wieder Diphenyl-*p*-phenylendiamin entstehen, welches an den Eigenschaften, Schmelzpunkt 152° und an Farbenreaktionen sicher erkannt wurde.

Uebergiesst man Dinitrosodiphenyl-*p*-phenylendiamin mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich sofort schön kirschroth bis fuchsinroth, in Gegenwart von Phenol sticht die Farbe mehr ins Violette.

#### Versuche zur Darstellung des Paratolyphenyl-*p*-phenylendiamins.

Da das *p*-Oxydiphenylamin beim Erhitzen mit Anilin in Diphenyl-*p*-phenylendiamin übergeht, so war, wenn das Anilin durch Toluidin ersetzt und sonst c. p. operirt wurde, ein gemischtes Diamin, das Paratolyphenyl-*p*-phenylendiamin,



zu erwarten.

Diese Erwartung ist allerdings vorläufig nicht in Erfüllung gegangen.

Ich habe die Darstellung des gemischten Diamins einmal unter Zuhilfenahme von Chlorzink allein, dann von Chlorzink mit Chlorcalcium (als wasserentziehendes Mittel) versucht.

*p*-Oxydiphenylamin, *p*-Toluidin und Chlorzink wurden im Verhältniss von 1:2:1 Molekülen, 8—10 Stunden auf 210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine grauviolette, durchweg blättrig krystallinische Masse. Da allfällig entstandenes *p*-Tolylphenyl-*p*-phenylendiamin, nach den mit dem diphenylirten Diamin gemachten Erfahrungen, in verdünnten Säuren und in Lauge unlöslich sein musste, so habe ich das Reaktionsprodukt 1) mit verdünnter Salzsäure, 2) mit Natronlauge ausgekocht, darauf behufs weiterer Reinigung mit kochendem Eisessig behandelt und aus der hierbei gebildeten, dunkelvioletten Lösung durch Wasser gefällt. Der massenhafte grauviolette Niederschlag wurde mit reinem, dann ammoniakhaltigem Wasser (Umschlag der Farbe ins gelblichbräunliche), nachher bei hoher Temperatur mit stark überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei ging eine gelbliche, nur wenig deutlich blättrig krystallinische Masse über. Ich habe sie in kochendem Benzol aufgenommen, zur dunkeln Lösung Ligroin gesetzt, bis eine mässige Fällung entstanden war und diese abfiltrirt. Das nur noch wenig gefärbte Filtrat setzte beim Erkalten massenhaft Krystallblätter ab, welche ein- bis zweimal aus warmem Benzol umkrystallisirt und so durchaus farblos erhalten wurden. Ihr konstanter Schmelzpunkt war 182°.

Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation schossen nur wenig deutliche Blätter an und zwar untermischt mit körnigen Bildungen. Der Schmelzpunkt dieser zweiten Krystallisation lag bei circa 147—148°, während derjenige der ersten Krystallisation zu etwa 171° befunden worden war.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren der zweiten, sowie der dritten und vierten Krystallisation wurden relativ schwer lösliche, farblose, stark glänzende Blätter (Schmelzpunkt 182°), andererseits aus den Mutterlaugeen körnige bis blättrige Bildungen erhalten. Letztere Substanz schmolz gegen 151°; sie stimmte in den Farbenreaktionen u. s. w. überein mit den Diphenyl-*p*-phenylendiamin und ist wohl sicher, dass dieser Körper, obschon nicht absolut, rein erhalten worden war.

Da die oben erwähnte Destillation mit überhitztem Wasserdampf nur bei relativ sehr hoher Temperatur gelingt und vielleicht in Folge dieses ein secundärer Process unterlaufen war, so wurde bei weiteren Versuchen von der Destillation abgesehen.

Ich wandte übrigens nunmehr ein Gemisch von *p*-Oxydiphenylamin und *p*-Toluidin mit Chlorcalcium-Chlorzink an. Molekularverhältniss 1:2:4:1/2. Das Gemisch wurde 10 Stunden auf 210° erhitzt. Rohrinhalt eine zweiseichtige, unten weisse, jedenfalls unorganische, oben grauviolette blättrig krystallinische Masse.

Der Rohrinhalt wurde nun behufs Isolirung des erwarteten disubstituirten Phenylendiamins in kochendem Eisessig gelöst, durch Wasser wieder gefällt, mit Lauge ausgekocht, dann aus Benzol, später aus Benzol-Ligroin krystallisirt und umkrystallisirt. Auch so erhielt ich farblose, glänzende Krystallblättchen mit dem Schmelzpunkt  $182^{\circ}$  und wenig deutlich krystallinische, überwiegend körnige Mutterlaugensubstanz, welche bis  $151^{\circ}$  schmolz und die Farbenreaktionen des Diphenyl-*p*-phenylendiamins zeigte.

Die Analyse der Krystallblätter sprach für das Vorliegen des *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamins,



	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C <sub>20</sub>	240	83.33	82.94	—	
H <sub>20</sub>	20	6.94	6.98	—	»
N <sub>2</sub>	28	9.72	—	10.10	»
	288	100.00			

Das *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamin unterscheidet sich übrigens in der procentischen Zusammensetzung nur wenig von dem *p*-Tolylphenyl-*p*-phenylendiamin, weshalb die Elementaranalyse nicht entscheidend sein konnte.

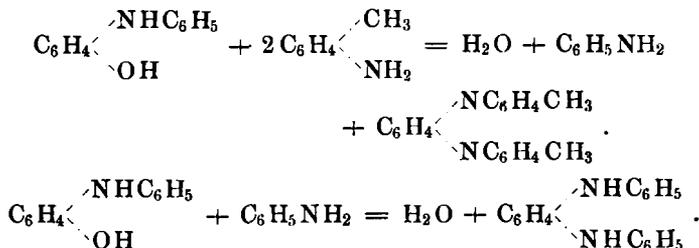
Dagegen kommt in Betracht, dass die schönen Krystallblätter in allen Eigenschaften übereinstimmen mit *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamin, welches von anderer Seite im hiesigen Laboratorium aus Hydrochinon und *p*-Toluidin dargestellt worden ist.

Beide Körper haben denselben Schmelzpunkt, nämlich  $182^{\circ}$ . Durch concentrirte Schwefelsäure gehen beide Präparate farblos in Lösung und wird diese durch eine Spur Salpetersäure, eines Nitrats oder Nitrats prachtvoll und in vollständig derselben Nuance blau gefärbt.

Die Reaktion ist ungemein charakteristisch, sie beweist in Verbindung mit den übrigen Daten durchaus sicher, dass beim Erhitzen des *p*-Oxydiphenylamins mit *p*-Toluidin *p*-Ditolyl-*p*-phenylendiamin gebildet worden ist. Daneben entsteht auch Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Das *p*-Oxydiphenylamin und *p*-Toluidin wirken wohl am wahrscheinlichsten so auf einander ein, dass in erster Linie als Durchgangsverbindung Tolyphenyl-*p*-phenylendiamin auftritt, welches dann in eine gleiche Anzahl Moleküle des diphenylirten und ditolylirten Diamins zerfällt. Doch verdient immerhin Untersuchung, ob nicht eine Massenwirkung statthaben und etwa auch in dieser Weise aus der hypothetischen Tolyphenylverbindung neben Anilin der Ditolylkörper entstehen kann. Oder es lässt sich auch denken, die Reaktion ver-

laufe so, dass der Anilinrest des *p*-Oxydiphenylamins durch *p*-Toluidin verdrängt unter Entstehen von Ditotyl-*p*-phenylendiamin frei werde und dann auf noch unverändertes *p*-Oxydiphenylamin unter Bildung von Diphenyl-*p*-phenylendiamin einwirken könne.



Versuche über bezügliche Verhältnisse sowie über die Einwirkung verschiedener, auch mehrwerthiger Amine auf einatomige und mehratomige Phenole und Alkohole sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Auch behalte ich mir vor, die isomeren Oxydiphenylamine und Diphenylphenylendiamine einlässlicher zu untersuchen, Derivate derselben darzustellen und insbesondere die Reaktionen von Hofmann, Baeyer mit Jodalkylen, Phtalsäure u. s. w. mit denselben auszuführen.

#### Zusammenfassung.

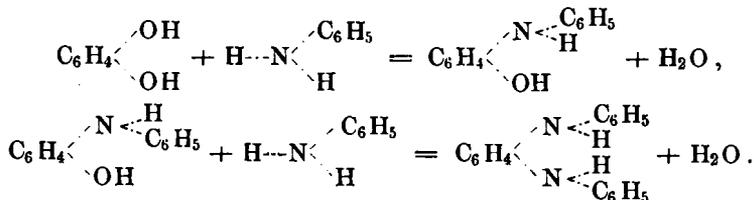
Wird Resorcin oder Hydrochinon mit Chlorcalciumanilin auf 250° bis 270° oder nur allein mit Anilin auf 300° erhitzt, so entsteht ganz überwiegend das Meta- bzw. Para-Oxydiphenylamin. Besonders interessant erscheint, dass Resorcin und Hydrochinon mit Anilin ohne weiteres beim Erhitzen ausgiebig reagiren.

Doch geht die Reaktion, obschon nicht in erheblichem Betrage, über die Monoxykörper hinaus, ruft so die Bildung von Diphenyl-*m*- und Diphenyl-*p*-phenylendiamin hervor.

Die Ausbeute an *m*-Oxydiphenylamin betrug unter normalen Verhältnissen 70—80 pCt., diejenige beim isomeren Parakörper sogar 80—90 pCt. der theoretischen Menge und lassen sich diese Körper in jeder beliebigen Quantität darstellen.

Wo es auf die Darstellung speciell der diphenylirten Phenylendiamine ankommt, verwendet man am besten ein Gemisch von Chlorzinkanilin mit überschüssigem Chlorcalciumanilin. Durch diese Mischung vollzieht sich an genannten Dioxybenzolen auch die zweite Phase ihrer Metamorphose schon bei 200° oder wenig darüber und zwar in ausgiebigem Betrage; allerdings war immer noch etwas Monoxyverbindung nachzuweisen.

Als Ausdruck für die Umsetzungen wie des Resorcins so auch des Hydrochinons mit Anilin haben wir die Gleichungen:



Die zwei Oxydiphenylamine vereinigen, wie a priori zu gewärtigen, mit dem Charakter einwerthiger Phenole auch denjenigen schwacher, einsäuriger Basen, wogegen die diphenylirten Phenylendiamine sich ausschliesslich wie schwache, zweisäurige Basen verhalten.

Charakteristisch für die primären Derivate im Gegensatz zu den sekundären ist ihre Löslichkeit nicht nur in verdünnten Laugen, sondern auch in verdünnten Mineralsäuren. Aus ersteren Lösungen werden sie durch Essigsäure, aus letzteren durch Acetate gefällt.

Die Destillation der beiden Oxydiphenylamine durch überhitzten Wasserdampf gelingt leicht, diejenige der phenylirten Diamidverbindungen nur schwierig und bei hoher Temperatur.

Durch Zinkstaub bei schwacher Glühhitze werden die Oxydiphenylverbindungen zu Diphenylamin reducirt. Daneben entsteht Anilin.

#### *m*-Oxydiphenylamin.

Weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 81.5—82°. Ist erheblich löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Dargestellte Derivate:

Chlorhydrat  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ ,

Sulfat  $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

Barytsalz  $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Das Chlorhydrat und Sulfat bilden Nadeln. Beide werden schon durch kaltes Wasser zersetzt. Die Baryumverbindung krystallisirt in weissen, benzidinartig glänzenden Blättchen.

#### Diphenyl-*m*-phenylendiamin.

Farblose, verflachte Nadeln. Schmelzpunkt 95°. Wird von kaltem Alkohol wenig, von heissem Alkohol und von kaltem Benzol reichlich, von warmem Benzol und Aether leicht gelöst. — Dargestellt wurden:

Chlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})_2$ ,

Acetylyerbindung,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , Schmp. 163°,

Benzoylverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$ , Schmp. 183°,

Nitrosoverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO})_2$ , Schmp. 102°.

Das feinnadlige Chlorhydrat ist zersetzlich wie die entsprechende Verbindung des Monoxydiphenylamins. Die Acetyl- und Benzoylverbindung krystallisiren leicht, sind farblos, der Nitrosokörper dagegen bildet gelbe Krystallnadeln.

Zerrührt man eine Spur der Nitrosoverbindung in concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich diese intensiv violettblau. Weniger prägnant ist die Reaction, wenn zur Schwefelsäurelösung des Diphenyl-*m*-phenylendiamins etwas Natriumnitrit gesetzt wird.

#### *p*-Oxydiphenylamin.

Flitter bis Blätter. Schmelzpunkt 70°. Löst sich wenig in Ligroïn, kaltem Wasser, reichlich in heissem Wasser, auch reichlich in kaltem und leicht in heissem Weingeist.

Chlorhydrat,  $C_{12}H_{11}NO \cdot HCl$ .

Weisse Nadelchen; durch Wasser leicht zersetzt.

#### Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Farblose, glänzende Krystallblätter. Schmelzpunkt 152°. Spärlich löslich in kaltem Weingeist, reichlicher in heissem, dann in kaltem Benzol, leicht löslich in siedendem Benzol, Aether und Chloroform.

Dargestellte Abkömmlinge:

Chlorhydrat, die Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindung.

Diese Substanzen stimmen in der Zusammensetzung mit den analogen Derivaten des Diphenyl-*m*-phenylendiamins überein, krystallisiren gleichfalls leicht, sind im Ganzen schwerer löslich.

Schmelzpunkt des Acetyl- und Benzoylkörpers 191.7 und 218.5°.

Die Lösung des Diphenyl-*p*-phenylendiamins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich durch etwas Salpetersäure oder Salpeter intensiv und schön kirsch- bis fuchsinroth, besonders schön ist die Farbenerscheinung, wenn man zur Schwefelsäure fertige Nitrosoverbindung setzt.

Beim Erhitzen des *p*-Oxydiphenylamins mit Chlorcalcium- und Chlorzink-*p*-Toluidin entstand nicht tolylirtes und zugleich phenylirtes Paraphenylendiamin, sondern ein anderer elegant krystallisirender Körper, welcher, nach seiner Analyse sowie nach der genauen Uebereinstimmung mit einem im hiesigen Laboratorium aus Hydrochinon und *p*-Toluidin dargestellten Verbindung, nur das Diparatolyl-*p*-phenylendiamin sein kann. Daneben entsteht Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Hrn. Prof. Dr. Victor Merz spreche ich für die mir ununterbrochen in Rath und That geleistete Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aus.

Universität Zürich, November 1883.