

Die Analysen dieses Xylidins ergaben:

|   | Berechnet | Gefunden |       |      |
|---|-----------|----------|-------|------|
|   |           | I.       | II.   |      |
| C | 79.34     | 79.15    | —     | pCt. |
| H | 9.09      | 9.24     | —     | »    |
| N | 11.57     | —        | 11.65 | »    |

Es muss identisch sein mit dem benachbarten Metaxylidin von Schmitz, dessen Acetderivat letzterer aber aus Mangel an Material nicht darstellen konnte.<sup>1)</sup>

#### Acetxylid 1. 3. 4.

Das Xylidin vom Siedepunkt 215<sup>o</sup> (i. D.) gab ein Acetxylid vom Schmelzpunkt 128<sup>o</sup> in schönen, weissen Nadeln.

#### Acetxylid 1. 3. 2.

Das bei 214.5<sup>o</sup> (i. D.) siedende Xylidin gab ein ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirendes, aber bei 174<sup>o</sup> schmelzendes Acetxylid.

Mülhausen i. E., Ecole de Chimie, October 1884.

### 530. Max Philip und Arthur Calm: Ueber Derivate des Paraoxydiphenylamins.

(Eingegangen am 25. October\*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Paraoxydiphenylamin entsteht, wie der eine von uns<sup>2)</sup> C. gezeigt hat in sehr guter Ausbeute bei der Einwirkung von Anilin auf Hydrochinon. Wir haben das weitere Studium des Paraoxydiphenylamins aufgenommen und eine Anzahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt, und möchten dieselben im Folgenden kurz beschreiben.

Zur Darstellung des Körpers erhitzen wir Hydrochinon mit Chlorcalcium-anilin durch 10 Stunden auf 250—260<sup>o</sup>. Bei der Reinigung des für unsere Versuche dargestellten Ausgangsmaterials haben wir einige Erfahrungen gesammelt, welche geeignet sind das Arbeiten mit dem Oxykörper zu erleichtern. Das Reaktionsprodukt von Hydrochinon und Anilin wird zunächst in Salzsäure gelöst und die filtrirte

\*) Siehe Seite 2380.

1) Das benachbarte Nitrometaxylol und das entsprechende Xylidin sind von Forel und mir auch direkt aus Metaxylol erhalten worden. Nöltig.

2) Diese Berichte XVI, 2799.

Flüssigkeit mit Natriumacetatlösung gefällt. Das in gelblichen Blättchen sich abscheidende Paraoxydiphenylamin wird abgepresst und getrocknet. Ist das Reaktionsprodukt so weit, so erweist es sich zweckmässiger, dasselbe zu seiner Reinigung im Wasserstoffstrom zu destilliren, anstatt wie früher empfohlen eine successive Krystallisation aus Benzol, Benzol-Ligroin u. s. w. folgen zu lassen. Bei der Destillation geht zunächst mit beigemischt gewesenes Anilin über, dann folgt über 340° ein schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel, welches beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Die Wiederholung dieser Operation und ein schliessliches Umkrystallisiren aus Benzol lieferten das Paraoxydiphenylamin im Zustande grosser Reinheit.

Wir haben zur Charakterisirung der Oxybase sowohl Salze, als Alkyl-Säure- und Nitroderivate dargestellt. Die Abkömmlinge des Oxydiphenylamins, welche Alkoholradikale substituirt enthalten, mussten wegen ihrer Beziehungen zu den bekannten alkylierten Derivaten des Diphenylamins (Methyldiphenylamin u. s. w.) von Interesse sein.

Bromwasserstoffsäures Paraoxydiphenylamin,  
C<sub>12</sub> H<sub>11</sub> N O · H Br.

Paraoxydiphenylamin wird in natriumtrocknem Benzol gelöst und Bromwasserstoff <sup>1)</sup> in die mit Eiswasser gekühlte Substanzlösung eingeleitet. Das Bromhydrat schied sich theils in Form einer kompakten röthlichen Masse, theils in Form schwach röthlich gefärbter Nadelchen ab.

Das Hydrobromid muss wegen seiner leichten Zersetzlichkeit sehr rasch analysirt werden.

Brombestimmung:

0.3085 g Substanz lieferten

0.219 g Bromsilber entsprechend 0.0932 g Brom.

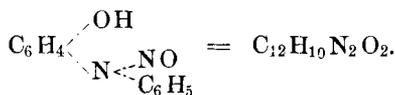
|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| Br | 30.07     | 30.26 pCt. |

Das bromwasserstoffsäure Paraoxydiphenylamin bildet wie schon erwähnt, schwach gefärbte Krystallnadeln. An der Luft färbt es sich bald bläulichgrün wie das Chlorhydrat; durch Wasser wird es rasch zersetzt.

---

<sup>1)</sup> Wir stellten Bromwasserstoffgas dar, indem wir eine gewisse Quantität Phosphorsäureanhydrid in einen mit Ableitungsrohr versehenen Kolben brachten und langsam eine concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.49) eintropfen liessen. Wenn die Reaktion schwächer wurde, erhitzen wir den Kolben. Das reichlich entstehende Gas wurde durch mehrere Chlorcalciumröhren geleitet.

## Nitrosoparaoxydiphenylamin,



1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde in 1 Molekül Salzsäure gelöst und mit einer sehr verdünnten Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung versetzt. Wenn richtig gearbeitet und starke Verdünnung (1:200) eingehalten wird, scheidet sich das Nitrosoprodukt aus der Lösung allmählich in schwach gelblich gefärbten Krystallblättchen ab.

Wie die Analyse zeigt enthält das Nitrosoparaoxydiphenylamin, wie nach dem bei der Darstellung angewandten Mengenverhältniss nicht anders zu erwarten war, nur eine Nitrosogruppe.

Stickstoffbestimmung:

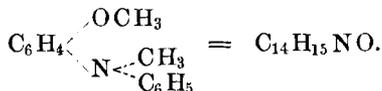
0.221 g Substanz lieferte 26.25 ccm Stickstoff bei 13° und 728 mm Druck.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| N | 13.08     | 13.44 pCt. |

Das Nitrosoparaoxydiphenylamin bildet aus verdünnter salzsaurer Lösung krystallisirt gelbe Krystallblättchen. Aus wässrigem Aceton oder Alkohol krystallisirt es in Nadelchen, aus Benzolligroin in schönen rothen Täfelchen.

Beim Stehen an der Luft färbt es sich dunkler und schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 95°.

Das Nitrosoparaoxydiphenylamin ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin, sehr leicht löslich in Aceton. Der Körper verhält sich wie ein Nitrosamin, er liefert mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction, indem hierbei zunächst eine blauviolette Färbung, auf Zusatz von Kali aber Umschlag in Grünfärbung eintritt.

Methyläther des Methylparaoxydiphenylamins,  
(Dimethylparaoxydiphenylamin),

1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde mit 2 Molekülen Jodmethyl und 2 Molekülen Aetzkali unter Zusatz von wenig Methylalkohol 2—3 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt neben einer weissen krystallinischen Masse ein dunkel gefärbtes Oel. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser und etwas Natronlauge versetzt und das

Oel mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung blieb nach dem Verdunsten des Aethers ein grünlich gefärbtes Oel zurück, das zur Reinigung in wenig Benzol gelöst und mit wenig Ligroin bis zur eintretenden Fällung versetzt wurde.

Nach dem Verdampfen der nun abgegossenen Lösung hinterblieb ein bräunliches Oel, das im Wasserstoffstrome destillirt wurde.

Die Analyse bewies das Vorliegen eines dimethylirten Paraoxydiphenylamins.

0.1805 g Substanz lieferten

0.524 g Kohlensäure entsprechend 0.1429 g Kohlenstoff und

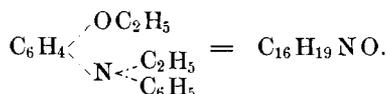
0.115 g Wasser » 0.0128 g Wasserstoff.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 79.17     | 78.87 pCt. |
| H | 7.04      | 7.09 »     |

Das Dimethylparaoxydiphenylamin bildet frisch destillirt ein schwach gelblich gefärbtes Oel von geranien- oder veilchenähnlichem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 313°.

An der Luft bräunt sich die Substanz rasch. Der Aether ist in Natronlauge unlöslich, enthält also keine Hydroxylgruppe mehr wie das Paraoxydiphenylamin. Er verhält sich wie eine tertiäre Base der aromatischen Reihe und liefert beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Chlorzink einen grünen Farbstoff.

Aethyläther des Paraoxydiphenylamins,  
(Diäthylparaoxydiphenylamin),



Die Darstellung dieser Verbindung geschah ganz ähnlich wie die des Methyläthers.

Der Aethyläther stellt ein schwach gefärbtes Oel vor, welches sich an der Luft bräunt und einen geranien- bis veilchenähnlichen Geruch besitzt. Sein Siedepunkt liegt zwischen 318 und 320°. In Natronlauge ist der Aethyläther unlöslich.

Elementaranalyse:

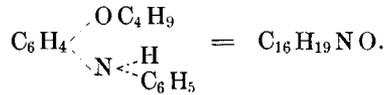
0.2340 g Substanz lieferten

0.6790 g Kohlensäure entsprechend 0.1852 g Kohlenstoff und

0.1605 g Wasser » 0.0178 g Wasserstoff.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 79.67     | 79.14 pCt. |
| H | 7.88      | 7.61 »     |

Isobutyläther des Paraoxydiphenylamins,  
(Monobutylparaoxydiphenylamin),



1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde im Rohr mit 2 Molekülen Isobutyljodid und 2 Molekülen Aetzkali und etwas Isobutylalkohol 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Aussehen des Rohrinhaltes war ähnlich wie bei den andern Aethern und die Behandlung eine analoge.

Jedoch unterscheidet sich der Isobutyläther durch seinen Aggregatzustand vom Methyl- und Aethyläther. Der Rückstand des mit Aether extrahirten Theiles des Rohrinhaltes erstarrt zu einer blättrig kristallinischen, bräunlichen Masse. Diese wurde mit wenig Benzol gelöst und Ligroin hinzugesetzt bis eine Trübung entstanden war und sich noch Verunreinigungen abschieden.

Aus der abfiltrirten Lösung schieden sich beim freiwilligen Eindunsten quadratische schwach bräunlich gefärbte Blättchen ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin oder verdünntem Alkohol werden sie rein und nur sehr wenig gelblich gefärbt erhalten.

Die Analyse stimmte auf die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}$ . Der Aether enthält nur eine Butylgruppe, und zwar am Hydroxyl, da er in Natronlauge unlöslich ist.

0.1780 g Substanz lieferten

0.5198 g Kohlensäure entsprechend 0.1416 g Kohlenstoff und 0.125 g Wasser entsprechend 0.014 g Wasserstoff.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 79.67     | 79.55 pCt. |
| H | 7.88      | 7.87 »     |

Der Isobutyläther ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und auch in Ligroin, dagegen unlöslich in Natronlauge. Schmelzpunkt 68°.

Formylparaoxydiphenylamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}(\text{COH})$ .

Paraoxydiphenylamin wurde mit überschüssiger Ameisensäure und etwas ameisensaurem Natrium 2—3 Stunden rückfliessend über freiem Feuer gekocht, wobei die Lösung bald eine röthliche Farbe annahm. Nach dem Erkalten und Zusatz von Sodalösung bis zum Neutralisationspunkt schied sich eine erstarrende röthlich gefärbte Masse ab. Diese wurde abfiltrirt, abgepresst und getrocknet und aus heissem Benzol oder Alkohol umkrystallisirt.

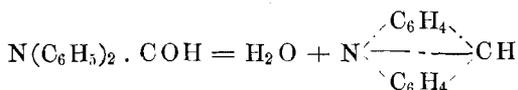
Die Analyse zeigt, dass die Monoformylverbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  entstanden war.

0.1830 g Substanz lieferten  
 0.4915 g Kohlensäure entsprechend 0.1338 g Kohlenstoff und 0.086 g  
 Wasser entsprechend 0.0095 g Wasserstoff.

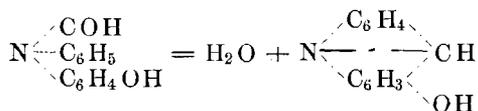
|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 73.24     | 73.11 pCt. |
| H | 5.16      | 5.19 »     |

Formoparaoxydiphenylamin bildet aus heissem Alkohol krystallisiert weisse Nadelchen, ist löslich in Aether, heissem Benzol und Eisessig, leicht löslich in heissem Alkohol. Schmelzpunkt 178°.

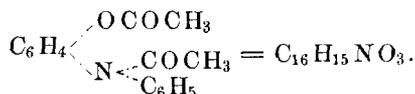
Bekanntlich liefert das Formodiphenylamin nach Bernthsen und Bender <sup>1)</sup> beim Erhitzen mit Chlorzink: Acridin nach der Gleichung:



Das Formoxydiphenylamin (und ähnliche constituirte Verbindungen, wie Acetyloxydiphenylamin etc.) dürfte bei einer ähnlichen Behandlung mit Chlorzink hydroxylierte Acridinderivate liefern; Formoxydiphenylamin, z. B. Oxyacridin im Sinne der folgenden Gleichung:



Diacetylparaoxydiphenylamin:



1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde mit 2 Molekülen Essigsäureanhydrid und 1 Molekül geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler auf 130—140° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und Sodalösung bis zur Neutralisation der Essigsäure hinzugefügt. Der feste gelbliche Rückstand wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol-Ligroin krystallisiert. Die schwach gelblich gefärbten Krystalle schieden sich beim nochmaligen Umkrystallisiren als grosse wasserhelle, anscheinend monokline Prismen mit Pyramide ab.

Die Analyse ergab, dass Diacetylparaoxydiphenylamin entstanden war.

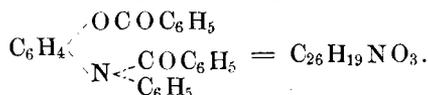
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1802 und 1971.

0.230 g Substanz lieferten  
0.6080 g Kohlensäure entsprechend 0.166 g Kohlenstoff und 0.1200 g  
Wasser entsprechend 0.0130 g Wasserstoff.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 71.38     | 71.24 pCt. |
| H | 5.58      | 5.71 »     |

Das Diacetyloxydiphenylamin ist leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol in Aether und Eisessig. Schmelzpunkt 120°.

Dibenzoylparaoxydiphenylamin,



1 Molekül Paraoxydiphenylamin wurde mit 2 Molekülen Benzoylchlorid 2 Stunden lang mit Kühler im Oelbad auf 120—130° erhitzt. Es entstand eine grüne ölige Masse, die beim Erkalten erstarrte. Dieselbe wurde mit Sodalösung digerirt bis alle Säure neutralisirt war. Das Produkt wurde nun aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse zeigte, dass eine Dibenzoylverbindung entstanden war.

I. 0.2145 g Substanz lieferten 0.6235 g Kohlensäure entsprechend 0.1701 g Kohlenstoff und 0.099 g Wasser entsprechend 0.011 g Wasserstoff.

II. 0.2315 g Substanz lieferten 0.6735 g Kohlensäure entsprechend 0.1837 g Kohlenstoff und 0.1020 g Wasser entsprechend 0.0113 g Wasserstoff.

|   | Berechnet | Gefunden |            |
|---|-----------|----------|------------|
|   |           | I.       | II.        |
| C | 79.39     | 79.25    | 79.35 pCt. |
| H | 4.83      | 5.12     | 4.88 »     |

Das Dibenzoyloxydiphenylamin bildet compacte, schwach gelblich gefärbte kleinprismatische Krystalle, ist schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol, leichter in Eisessig, Benzol und Aether. Schmelzpunkt 175°.

Dinitrodibenzoylparaoxydiphenylamin,  
 $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N O}_3(\text{N O}_2)_2.$

In Eisessig gelöstes Dibenzoylparaoxydiphenylamin wurde unter Kühlung in rauchende Salpetersäure, die ebenfalls mit Eisessig verdünnt war, eingetragen, wobei sich die Lösung roth färbte. Nach kurzem Stehen wurde auf dem Wasserbade noch einige Minuten auf 45—50° erwärmt,

bis schwach rothe Dämpfe entweichen, dann abgekühlt und in Wasser gegossen, wobei sofort eine massenhafte körnig flockige Ausscheidung von schwach gelblicher Farbe entstand. Das Produkt wurde schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt und lieferte kleine schwach gefärbte Kryställchen oder ein Krystallpulver. Der Analyse nach war ein Dinitrokörper entstanden.

0.162 g Substanz lieferten 0.385 g Kohlensäure entsprechend 0.105 g Kohlenstoff und 0.063 g Wasser entsprechend 0.007 g Wasserstoff; ferner

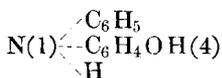
0.2260 g Substanz lieferten 18.5 ccm Stickstoff.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 64.60     | 64.81 pCt. |
| H | 3.52      | 4.26 »     |
| N | 8.69      | 9.17 »     |

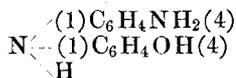
Dinitrodibenzoylparaoxydiphenylamin bildet eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, ist leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Eisessig, ziemlich in Aether und warmem Benzol, sehr schwer in kaltem und warmem Alkohol löslich. Schmelzpunkt 194—195°. Beim Kochen mit sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge färbt sich die Substanz roth, das entstandene Produkt wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als rothbrauner, flockiger Niederschlag gefällt.

In dem Filtrat befand sich Benzoëssäure, welche durch die Eisenreaktion nachgewiesen wurde. Der oben erwähnte Niederschlag war möglicherweise Dinitroparaoxydiphenylamin — wenigstens ähnelte er äusserlich auch einem durch direkte Nitrirung der Oxybase erhaltenen Produkte — doch wurde der Körper vorderhand nicht weiter studirt.

Von anderen Derivaten des Paraoxydiphenylamins hätten besonders diejenigen Interesse, welche in dem nicht hydroxybirten Phenylrest einen Amidstickstoff enthalten, wie dies folgende Formeln zeigen:



Paraoxydiphenylamin.



Paramido-paraoxydiphenylamin.

Diese Amido-Oxyderivate stehen offenbar in nächster Beziehung zu den von O. N. Witt und H. Köchlin entdeckten »Indophenolen«, welche Körperklasse in neuerer Zeit vielfach Bearbeitung<sup>1)</sup> erfahren hat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Universitätslaboratorium Zürich, Juli 1884.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2856; XVII, 76 u. a. a. O.