

184. M. Schöpff: Ueber einige Diphenylaminderivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mit grosser Leichtigkeit wirkt das Clemm'sche Dinitrobenzol ($\text{Br}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) auf Körper ein, die eine Amidogruppe enthalten, indem Bromwasserstoff abgespalten und ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Rest, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, ersetzt wird. Aus dem Anilin, dessen Homologen und Substitutionsproducten sind auf diese Weise eine grosse Anzahl von Diphenylaminderivaten erhalten worden. Bisher nicht untersucht ist die Einwirkung des Dinitrobenzols auf die Amidophenole; im Folgenden erlaube ich mir die bisher mit *o*-Amidophenol erhaltenen Resultate anzuführen.

Oxydinitrodiphenylamin, $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

10 g Amidophenol und 24 g Dinitrobenzol werden im Einschliessrohr 5 Stunden bei $130-140^\circ$ digerirt, das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und unverändertes Dinitrobenzol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der im Kolben bleibende Rückstand wird mit verdünnter Säure behandelt, dann in Alkohol gelöst, woraus das Oxydinitrodiphenylamin in orangefarbenen Nadeln oder Blättchen erhalten wird, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei $198-199^\circ$ schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	Gefunden
C	52.37	52.56 pCt.
H	3.27	3.55 »
N	15.27	15.16 »
O	29.09	— »

Der Körper ist leicht in Alkohol löslich und wird durch Wasser wieder gefällt, löslich in Aether, ziemlich in Chloroform, schwer in Benzol; Alkalien lösen ihn mit dunkelrother Farbe, Säuren scheiden ihn aus der Lösung wieder aus; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich anfangs mit grüner Farbe, die später indigblau wird.

Beim Umkrystallisiren grösserer Mengen dieses Körpers war es mir aufgefallen, dass stets in geringer Menge ein sehr schwer in Alkohol löslicher Rückstand blieb, der sich mit auffallend starker grüner Fluorescenz in Chloroform, Benzol, Xylol löste. Ich vermuthete anfangs ein aus dem Oxydinitrodiphenylamin entstandenes Condensationsproduct in Händen zu haben, jedoch zeigte mir folgender Versuch, dass jener Körper unter dem Einfluss der nascirenden Bromwasserstoffsäure aus dem *o*-Amidophenol entstanden war. Es wurde Amidophenol in alkoholischer Lösung mit Bromwasserstoffsäure im Rohr

5 Stunden auf 150° erhitzt; auf Zusatz von Wasser fiel ein schmutzig violetter Niederschlag, der nach dem Trocknen genau dieselben Eigenschaften besass, wie der bei der Darstellung des Oxydinitrodiphenylamins erhaltene Körper. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser violett, schliesslich rosa wird; in fast allen Lösungsmitteln ist er sehr schwer löslich, am besten in Eisessig, woraus sich die Verbindung in rothbraunen Blättchen mit bläulichem Schimmer abscheidet. Die Lösungen in Chloroform, Benzol, Xylol zeigen stark grüne Fluorescenz, weniger die Lösungen in Aceton, Amylalkohol, im durchfallenden Licht sind sie gelb. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da der Körper ohne zu schmelzen über 300° in granatrothen Nadeln sublimirte; die Dämpfe zeigten auch die den Lösungen eigenthümliche Fluorescenz. Zur Analyse wurden die aus Eisessig erhaltenen Krystalle noch zweimal aus Xylol umkrystallisirt und lieferten folgende Zahlen:

$$C = 78.22 \text{ pCt.}, H = 4.32 \text{ pCt.}, N = 8.22 \text{ pCt.}$$

Die Substanz hat schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit blauer Farbe, bei einigem Stehen scheidet sich die Verbindung wieder unverändert aus; in concentrirter Salpetersäure löst sie sich gleichfalls mit blauer Farbe, beim Erhitzen erscheint die Lösung dunkelroth, beim Schütteln die Oberfläche bläulich.

Da die Ausbeute sehr gering war, musste ich mich vorläufig darauf beschränken, die Zusammensetzung des Körpers festzustellen, und Versuche, die Constitution dieser Verbindung aufzuklären, verschieben, bis mir mehr Material zur Verfügung steht. Zweifellos ist indessen der von mir aus dem *o*-Amidophenol durch Einwirkung einer Säure erhaltene Körper identisch mit dem von G. Fischer¹⁾ aus *o*-Amidophenol durch Oxydation mit Chlorkalk oder Blutlaugensalz hergestellten Körper, dessen Eigenschaften mit den eben beschriebenen vollkommen übereinstimmen, weniger das Ergebniss der Analysen, was nur dadurch zu erklären ist, dass infolge der Unschmelzbarkeit des Körpers ein Anhalt für die Reinheit der Substanz nicht vorhanden ist. Fischer stellt für denselben Durchschnittszahlen nach den seiner Analysen die Formel $C_{24}H_{10}N_3O_2$ auf, für die er aber unrichtige Zahlen berechnet, nämlich

C	76.15	während derselben folgende Zahlen entsprechen:	C	77.42
H	4.29		H	2.69
N	11.05		N	11.29
O	8.51		O	8.60

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie (2), 19, 318.

Ueber die Constitution des Körpers giebt er keine Aufklärung; es scheint mir indessen nicht unmöglich, dass bei der Oxydation des *o*-Amidophenols ein ähnlicher Vorgang stattfindet, wie ihn Fischer und Hepp ¹⁾ bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins beschreiben. Ich habe daher die Versuche, die von G. Fischer nicht weiter verfolgt sind, wieder aufgenommen und hoffe darüber in einiger Zeit berichten zu können.

Acetoxydinitrodiphenylamin,
 $C_2H_5O \cdot O \cdot C_6H_4NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$.

Beim Erhitzen des Oxydinitrodiphenylamins mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler bildet sich ein Acetyl-derivat, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt, die bei 150° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_6$	Gefunden
C 53.00	— pCt.
H 3.47	— »
N 13.25	13.21 »
O 30.28	— »

Der Körper ist in Alkali unlöslich, ein Beweis, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Acetyl ersetzt ist.

Aethoxydinitrodiphenylamin,
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$.

28 g Oxydinitrodiphenylamin werden in Alkohol gelöst, dazu 3 g Natrium gesetzt und allmählich am Rückflusskühler 17 g Jodaethyl hinzugefügt. Nach 4—5 stündigem Kochen scheidet sich beim Erhalten der Aether in schönen rothen Nadeln ab, der Schmelzpunkt der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten Substanz liegt bei 164°.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_5$	Gefunden
N 13.86	13.53 pCt.

Methoxydinitrodiphenylamin,
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$.

Der Methyläther wird leicht erhalten durch Einwirkung des Dinitrobrombenzols auf Anisidin in alkoholischer Lösung im Rohr und Behandeln des Productes mit Wasserdämpfen, wie oben beim Oxydinitrodiphenylamin angegeben ist. Er löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in rothen Nadeln, die bei 151° schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_5$	Gefunden
N 14.53	14.31 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 355.

Die Reduction des Oxydinitrodiphenylamins führte bisher zu keinem günstigen Resultat; besser geeignet erscheint der Aethyläther, jedoch gelang es mir auch hier nicht, die Base in reinem Zustand zu erhalten, da sie sich sehr leicht in Berührung mit der Luft wieder oxydirt.

Der Aethyläther wurde mit alkoholischem Schwefelammonium (ca. 20 pCt.) bei 100° im Rohr erhitzt; darauf wird fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand zur Abscheidung des Schwefels mit verdünnter Salzsäure gekocht und aus dem Filtrat die Base mit Ammoniak ausgeschieden. Dieselbe fällt anfangs schwach gelblich gefärbt, wird aber allmählich dunkler. Man saugt möglichst schnell ab und trocknet dann über concentrirter Schwefelsäure. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base lässt sich das salzsaure Salz derselben gewinnen und hoffe ich aus diesem die Base in reinem Zustande zu erhalten.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch einige Versuche, die ich schon früher ausgeführt habe, erwähnen.

Der Austausch der Halogenatome im Benzolkern erfolgt um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind; es war aber anzunehmen, dass auch bei Anwesenheit nur einer Nitrogruppe neben dem Halogenatom ein Austausch desselben erfolgen würde. Von den bis jetzt bekannten Dinitrohalogenbenzolen ist nur dasjenige dazu befähigt, das die eine Nitrogruppe in der Ortho-, die andere in der Parastellung zum Halogenatom enthält; in diesem Falle erfolgt der Austausch mit grosser Leichtigkeit, sehr schwer dagegen, wenn nur eine Nitrogruppe und zwar in der Orthostellung zum Halogenatom vorhanden ist, garnicht, wenn die Parastellung durch die Nitrogruppe besetzt ist.

o-Nitrodiphenylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

10 g Anilin und 15 g *o*-Chlornitrobenzol werden 15 Stunden mit etwas absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht; zu langes Erhitzen führt zu Farbstoffbildung, desgleichen Erhitzen im Einschlussrohr über 100°. Die Reactionsflüssigkeit versetzt man mit Wasser und treibt unverändertes Anilin und Chlornitrobenzol mit Wasserdämpfen über, zuletzt geht auch das Nitrodiphenylamin über, dass sich theilweis im Kühler als orange gefärbter Körper absetzt. Man unterbricht dann die Operation, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Wasser. Der Körper krystallisirt in lancetförmigen Blättchen, die bei 75° schmelzen.

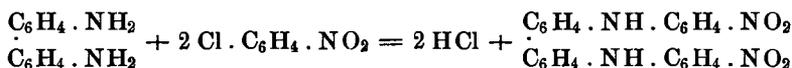
Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$
N 13.08

Gefunden
13.03 pCt.

Die Ausbeute ist nur gering.

Di-*o*-nitrophenylbenzidin,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Fügt man zu einer Lösung von überschüssigem *o*-Chlornitrobenzol in absolutem Alkohol Benzidin, so tritt sofort eine tief dunkelrothe Färbung ein; zur Vollendung der Reaction wird die Flüssigkeit mehrere Stunden im Sieden erhalten. Der aus dem Reactionsproduct erhaltene Körper löst sich in absolutem Alkohol und fällt auf langsamen Zusatz von Wasser in büschelförmig gruppirten, spiessigen Krystallen aus. Am besten löst sich der Körper in Eisessig, aus dem er beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von etwas Alkali in feinen Nadeln zu erhalten ist. Wie die Analyse zeigte, war die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:



	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$	Gefunden
C	67.60	67.41 pCt.
H	4.23	4.49 »
N	13.15	— »
O	15.02	— »

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach röthlicher Farbe, die auf Zusatz einer Spur eines Nitrites tief dunkelroth wird; der Schmelzpunkt liegt bei 240° .

185. P. Jacobson und E. Ney: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane. IV.

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einigen Monaten berichtete der Eine von uns über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Orthoamidophenylmercaptan¹⁾. Das Verhalten der schwefelhaltigen Verbindung erwies sich in dieser Reaction als ganz abweichend von dem Verhalten ihres sauerstoffhaltigen Analogons: des Orthoamidophenols. Der Process verläuft nicht unter Bildung einer normalen Diazoverbindung, sondern es entsteht eine anhydridartige Verbindung: das Phenylendiazosulfid, C_6H_4

¹⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 3104.