

Ich muss mir daher das Weiterarbeiten mit dieser Reaction vorbehalten, da ich bereits seit Jahren auf diesem Gebiete zusammenhängende experimentelle Untersuchungen publicirt habe, die Art und den Zusammenhang der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf secundäre und tertiäre Basen erkannt habe und nun auch die allgemeinen Schlussconsequenzen selbst daraus ziehen werde.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

91. **Felix Schneider: Notiz über Paradioxydiphenylamin.**
(Eingegangen am 11. März.)

Als ich letzthin gelegentlich einer technischen Untersuchung Paradioxydiphenylamin, die Leukoverbindung des einfachsten Indophenols, $N < \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} < \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, erhielt, fiel mir auf, dass dasselbe in der wissenschaftlichen Literatur noch garnicht beschrieben ist, und demnach auch im Beilstein fehlt. In technischen Publicationen (Vidal, Moniteur scientifique 1897, 655—657) ist es erwähnt, jedoch fehlen jegliche Angaben über seine Eigenschaften. Die folgenden Zeilen sollen diese Lücke ausfüllen.

Das Dioxydiphenylamin bildet sich bei verschiedenen Arbeitsweisen:

1. 10 g Hydrochinon, 4 g Chlorammonium und 6 g Natronlauge von 40° Bé wurden im Rohr 7 Stunden lang erst auf 160°, dann auf 180° erhitzt. Das Rohr zeigt beim Oeffnen sehr geringen Druck. Die Reactionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure (1 pCt.) aufgekocht und die braune Lösung heiss vom schwarzen Rückstand abfiltrirt. Diese saure Flüssigkeit wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether vom unveränderten Hydrochinon befreit. Dann wurde die vorhandene Base durch Natriumacetat aus der Lösung als flockiger Niederschlag gefällt. Derselbe lässt sich gut aus Wasser umkristallisiren und zeigt nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation den Schmp. 174.5°. Der so erhaltene Körper war nicht diazotirbar und kuppelbar, wodurch er sich von dem als Nebenproduct in Spuren erhaltenen Paraamidophenol, welches der salzsäuren Lösung durch Aether entziehbar ist, wesentlich unterscheidet. Ein gutes Charakteristicum ist auch das Eintreten einer tiefblauen Färbung bei seiner Auflösung in verdünnter Natronlauge.

0.2003 g Sbst.: 12.8 ccm feuchten N (16°, 748 mm).

0.1791 g Sbst.: 0.4716 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₁₂H₁₁NO₂. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.97.

Gef. » 71.81, » 5.62, » 7.32.

2. 11 g *p*-Amidophenol, 11 g Hydrochinon und 40 g Chlorcalcium (geschmolzen) wurden im Rohr 5 Stunden auf 160—180° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen wenig Druck. Die Schmelze, ein grau-bläuliches Pulver, wurde mit Wasser versetzt, wobei Ammoniakgeruch und tiefblaue Färbung auftrat (Bildung von Indophenol). Die durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure entfärbte Lösung wurde aufgekocht und von einem schwarzen Rückstand abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer, brauner Niederschlag von *p*-Dioxydiphenylamin aus, das nach zweimaligem Umkristallisiren aus Wasser den Schmp. 174.5° zeigte. Zur sicheren Feststellung der Identität wurde noch eine Stickstoffbestimmung vorgenommen, welche folgendes Resultat lieferte:

0.2015 g Sbst.: 11.9 ccm feuchten N (170, 751 mm).

Ber. N 6.97. Gef. N 6.76.

Eigenschaften des *p*-Dioxydiphenylamins: In verdünnten Säuren löst sich das *p*-Dioxydiphenylamin auffallend leicht. In Alkalien, in kaustischen leichter als in kohlensauren, wobei es zweifellos zu Indophenol oxydirt wird, ist es mit blauer Farbe löslich. In Aether ist es bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, bei Siedetemperatur leichter löslich. In absolutem und ebenso in wässrigem Alkohol löst es sich unschwer. Benzol oder Ligroin lösen dasselbe kaum, Eisessig dagegen leicht mit brauner Farbe. Charakteristisch ist, dass es mit concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe in Lösung geht und dass die Färbung beim Verdünnen mit Wasser in Braun umschlägt. — In Benzollösung wird es durch Quecksilberoxyd zu Indophenol oxydirt. — Beim Verschmelzen mit Schwefel bei 180° entsteht ein schwarzbraunes Reactionsproduct, welches sich nicht in Säuren löst, wohl aber in Alkalien und zwar mit blauer Farbe. Diese Lösung färbt ungebeizte Baumwolle direct schön blau, aber sehr säureunecht.

Ein Triacetylidoxydiphenylamin wurde wie folgt erhalten: 1 g *p*-Dioxydiphenylamin wurde mit 6 g Acetanhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Beim Giessen auf Eis schied sich die Acetylverbindung nach einiger Zeit fest ab und wurde durch zweimaliges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie zeigte den Schmp. 128.5°. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1832 g Sbst.: 7.3 ccm feuchten N (190, 750 mm).

$C_{18}H_{17}NO_5$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.50.

Der Körper ist demnach ein Triacetylidoxydiphenylamin von der Form: $CH_3CO \cdot N < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3 \\ | \\ C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3 \end{matrix}$.

Weiter wurden noch Versuche angestellt, ob analog der Bildung von *p*-Dioxydiphenylamin sich auch Amidoxydiphenylamin durch Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf Hydrochinon bei Gegenwart

wasserentziehender Mittel bildet; die Untersuchung hierüber ist aber noch nicht abgeschlossen. Auch hier erhält man ein Reactionsproduct, das sich in Wasser blau löst unter allmählicher Oxydation; bei Zugabe von wenig Salzsäure ist es braungelb löslich. Aus der heissen Lösung krystallisiren braune Nadelchen, welche aus Wasser umkristallisiert wurden und dann über 190° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist chlorhaltig.

Zwei Stickstoffbestimmungen des 2 Mal und des 4 Mal aus Wasser mit wenig Alkohol umkristallisierten Körpers ergaben folgenden Stickstoffgehalt:

0.1984 g Sbst.: 22.8 ccm feucht. N (17°, 744 mm).

0.1713 g Sbst.: 19.4 ccm feucht. N (16°, 749 mm).

Gef. N 13.03, N 13.00.

Der Stickstoffgehalt entspräche der Formel eines salzauren Salzes der Form: $(\text{NH} < \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \cdot 2 \text{ HCl}$, welche 12.85 pCt. Stickstoff enthält.

Ich gedenke die Untersuchungen hierüber fortzusetzen.

Aachen, Färbereiabtheilung der Kgl. Webeschule.

92. Otto Diels: Zur Kenntniss der Cyanurverbindungen.

[Aus dem 1. Berliner Universität-laboratorium.]

(Eingegangen am 13. März.)

Wie Emil Fischer¹⁾ bereits hervorgehoben hat, besteht zwischen den Cyanurverbindungen und Purinkörpern sowohl in der Structur, wie in den Metamorphosen eine grosse Aehnlichkeit, und man durfte deshalb erwarten, dass auch die zur Reduction der Halogenpurine aufgefundenen Methoden in der Cyanurgruppe Anwendung finden könnten. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Emil Fischer habe ich deshalb versucht, aus dem Cyanurchlorid durch geeignete Reductionsmittel den Cyanurwasserstoff zu bereiten, ohne aber dabei das gewünschte Resultat zu erhalten; dagegen gelang es mir, die Reaktion bei einigen Aminoderivaten durchzuführen. — So wird das bereits von Liebig dargestellte, sogenannte Chlorocyanurdiamin, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ durch Reduction mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium in Diamino-cyanurwasserstoff, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{NH}_2)_2$, umgewandelt, und auf dieselbe Weise erhielt ich aus dem bisher unbekannten Cyanuraminodichlorid, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, welches durch vorsichtige Behandlung des Cyanurchlorids mit Ammoniak entsteht, den entsprechenden Monaminocyanur-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3273.