

**110. Fritz Ullmann und Matsuo Fukui:
Über *o*-Amino-*p*-oxy-diphenylamin.**

(Mitteilung a. d. Techn.-chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.)

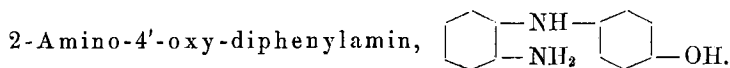
(Eingegangen am 19. Februar 1908.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit F. Mauthner¹⁾ gezeigt, daß bei der Oxydation von *o*-Phenylendiamin in saurer Lösung neben dem von P. Grieb²⁾ zuerst aufgefundenen und von O. Fischer und E. Hepp³⁾ als Diaminophenazin erkannten Oxydationsprodukt, auch eine gewisse Menge Aminooxyphenazin entsteht. R. Willstätter und A. Pfannenstiel⁴⁾ haben ferner gefunden, daß bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins mittels Silberoxyd oder Bleisuperoxyd eine gelbe, ätherische Lösung erhalten wird, die das sehr unbeständige *o*-Chinondiimin enthält, welches durch Polymerisation in *o*-Azoanilin übergeht.

Wir haben jetzt die Oxydation eines Gemenges von *o*-Phenylendiamin und Phenol mittels Braunstein untersucht und beobachtet, daß hierbei eine indophenolähnliche Substanz entsteht, die sich sehr leicht durch Reduktion in 2-Amino-4'-oxydiphenylamin überführen läßt. Das *o*-Phenylendiamin verhält sich also genau wie die *p*-Diamine, von denen Otto N. Witt und Horace Koechlin⁵⁾ gezeigt haben, daß sie bei der gemeinsamen Oxydation mit Phenolen Indophenole liefern, welche durch Reduktion in Derivate des 4-Amino-4'-oxydiphenylamins übergehen.

Das *p*-Oxyphenyl-*o*-phenylendiamin reagierte in normaler Weise mit salpetriger Säure und läßt sich mit Phenanthrenchinon zu einem Flavindulinderivat, das tannierte Baumwolle gelb färbt, kondensieren.

Experimenteller Teil.



Zu einer aus 16 g Kaliumpermanganat hergestellten Paste von Braunstein läßt man unter Rühren bei 5—10° eine Lösung von 5.4 g *o*-Phenylendiamin und 5 g Phenol in 250—300 ccm Wasser langsam einlaufen. Die Flüssigkeit färbt sich violett, und das gebildete Indophenol scheidet sich in kupferglänzenden Kristallen aus.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4302 [1902]; **36**, 4026 [1903].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **3**, 142 [1860].

³⁾ Diese Berichte **22**, 355 [1889]. ⁴⁾ Diese Berichte **38**, 2348 [1905].

⁵⁾ D. R. P. Nr. 15915.

Nach Ablauf einer Stunde wird eine konzentrierte, wässrige Lösung von .16 g Schwefelnatrium hinzugefügt und zur Beendigung der Reduktion gelinde erwärmt. Die schwach braun gefärbte, alkalische Lösung des entstandenen Aminoxydiphenylamins, welche sich durch Luftoxydation rapid blau färbt, wird rasch filtriert und der Rückstand mit verdünnter Schwefelnatriumlösung, der etwas Natriumhydro-sulfit zugefügt ist, ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird das Amino-xydiphenylamin durch Zusatz von Natriumbicarbonat in schwach braunen Flocken ausgefällt, die alsbald krystallinische Struktur annehmen, sich gut absaugen und mit Eiswasser auswaschen lassen.

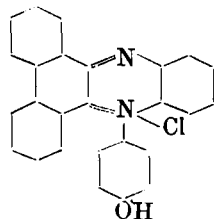
Das Rohprodukt (6.3 g) schmilzt gegen 140°. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man große, fast farblose, flache Nadeln, die bei 149.5° schmelzen und sich an der Luft etwas braun färben.

0.1479 g Sbst.: 18 ccm N (22°, 767 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.95.

Das Aminoxydiphenylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Eisessig und Alkohol, wird in der Siedehitze gut von Benzol, sehr schwierig von Wasser und kaum von Ligroin aufgenommen. Die farblose Lösung in verdünnter Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid erst rot und dann violett. Die Lösung in verdünnter Natronlauge färbt sich durch Luftoxydation bald blau, und es scheidet sich das gebildete Indophenol aus. Nach kurzer Zeit verschwindet dieses wieder, die Flüssigkeit wird mißfarbig und erscheint schließlich nur noch schwach braun gefärbt.

Das Oxyphenyl-phenanthrophenazoniumchlorid bildet sich sehr leicht, wenn man gleiche Teile Aminoxydiphenylamin und Phenanthrenchinon in Eisessig löst, einige Tropfen Salzsäure hinzufügt und schwach erwärmt. Wenn eine kleine Probe sich völlig in Wasser löst, wird das gebildete Chlorid mit verdünnter Kochsalzlösung ausgefällt und noch-



mals aus sehr verdünnter, siedender Essigsäure umkrystallisiert. Es bildet große, dunkelbraun gefärbte, glänzende Nadeln, die sich in Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, mit gelber Farbe lösen. Die Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von verdünnter Lauge dunkel, es scheidet sich ein grüner Niederschlag aus der auf Zusatz von mehr Lauge wieder in Lösung geht. Alkohol löst mit gelber Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist weinrot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

0.2504 g Sbst.: 0.0847 g Ag Cl.

$C_{26}H_{17}ON_2Cl$. Ber. Cl 8.7. Gef. Cl 8.4.

Das Nitrat scheidet sich aus der Lösung des Chlorids auf Zusatz von Salpeter in kleinen, rötlichen Krystallen aus, die bedeutend schwieriger als das Chlorid sich in Wasser lösen.

0.2290 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{26}H_{17}N_3O_4$. Ber. N 9.6: Gef. N 9.6.

Fügte man zu einer mit Eis versetzten Lösung von 0.8 g Oxyaminodiphenylamin in verdünnter Salzsäure eine wässrige Lösung von Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich das 4'-Oxy-2-phenylazimidobenzol in grauen Flocken (0.84 g) aus. Durch Krystallisation aus Benzol, worin es sich in der Siedehitze gut löst, erhält man fast farblose Krystalle, die bei 170° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroin, werden aber gut von Alkohol und Aceton aufgenommen. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist farblos.

0.1732 g Sbst.: 29 ccm N (16°, 768 mm).

$C_{12}H_9ON_3$. Ber. N 19.9. Gef. N 19.8.

111. O. Hinsberg: Über Isomeriefälle bei Disulfiden.

(Eingegangen am 20. Februar 1908.)

Nach einer Mitteilung in Band 39 dieser Berichte¹⁾ existiert das *p,p*₁-Dithioacetanilid ($C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{S} \end{matrix}$), in zwei Formen, die sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform unterscheiden, nämlich der labilen α -Form vom Schmp. 182° und der stabileren β -Form vom Schmp. 215°.

Wie die vorliegende Abhandlung zeigt, läßt sich noch eine dritte, sehr stabile Form des Dithioacetanilids erhalten, wenn man die bei 215° schmelzende Modifikation in Lösung dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Das hierbei neben anderen Verbindungen als Hauptprodukt entstehende γ -Dithioacetanilid enthält Krystallwasser, schmilzt relativ niedrig bei 120—122° und zeichnet sich durch Leichtlöslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln vor den beiden Isomeren aus.

Bei der Reduktion geht das γ -Dithioacetanilid mit derselben Leichtigkeit wie die β -Verbindung in 2 Mol. Gewicht *p*-Acetaminothio-phenol $C_6H_4(SH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ über.

¹⁾ O. Hinsberg. Über Isomeriefälle bei aromatischen Thioverbindungen. Diese Berichte 39, 2427 [1906].