

112 qcm Kathodenfläche. Spannung 3.8 Volt. Kühlung durch Kältemischung. Temperatur des Kathodenraums 4°. Angewendet 15 Amp.-Stdn.

Nach der Reduktion wird die Kathodenflüssigkeit in saurer Lösung mit Äther extrahiert, zur Entfernung der nicht basischen Produkte, und hierauf die Base aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abgeblasen. Erhalten 6 g Benzylamin vom Sdp. 185–189°.

Chloroplatinat, Schmp. 205°.

0.1213 g Sbst.: 0.0381 g Pt.

(C₇H₉N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 31.14. Gef. Pt 31.41.

Benzyliden-methylamin.

16.9 g Benzaldehyd werden mit 15 g 33-proz. alkoholischer Methylaminlösung vermischt, die Anhydrobase in 120 cem auf –10° gekühlte, ätherhaltige, 50-proz. Schwefelsäure eingetragen. Präparierte Bleikathode. Strom 4 Amp. auf 180 qcm Kathodenfläche. Spannung 4 Volt. Angewendet 24 Amp.-Stdn. Kühlung durch Kältemischung. Temperatur der Kathodenflüssigkeit 0°. Aufarbeitung wie oben. Erhalten 10 g Benzyl-methylamin vom Sdp. 180–190°.

Chloroplatinat, Schmp. 193°.

0.1187 g Sbst.: 0.0355 g Pt.

(C₇H₇.NH.CH₃, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 29.80. Gef. Pt 29.90.

Bremen, Chem. Laborat. des Technikums.

584. Stephan Gambarjan: Diphenylamin und Acylperoxyde.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1909.)

Einleitung.

Vor einigen Jahren setzte Wieland sich das Ziel, das noch nicht bekannte Diphenyl-hydroxylamin darzustellen¹⁾. Mir als seinem Mitarbeiter fiel die interessante Aufgabe zu, einschlägige Versuche auszuführen. Unter anderem suchten wir zu dieser Substanz, die inzwischen durch Baeyers Azoniumtheorie²⁾ an Interesse gewann, vom Diphenylamin aus durch dessen Oxydation zu gelangen. Es erwies sich, daß das Diphenylamin außerordentlich leicht oxydabel ist, so daß es in einem indifferenten Lösungsmittel durch Schütteln mit Bleidioxid bereits verändert wird³⁾. Das Oxydationsprodukt war jedoch nicht das erstrebte Diphenylhydroxylamin, sondern das Tetraphenyl-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2318 [1903]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 583 [1905].

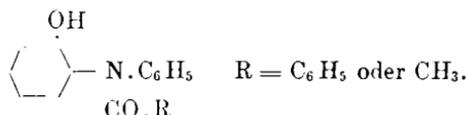
³⁾ Diese Berichte **39**, 1499 [1906].

hydrazin, woran wohl die Art des Oxydationsmittels schuld sein mag. Zur Überführung eines Amins in das entsprechende Hydroxylamin sind scheinbar nur die Oxydationsmittel vom Wasserstoffsperoxyd-Typus geeignet¹⁾. Nun ist das Diphenylamin trotz seiner leichten Oxydierbarkeit, gegen Wasserstoffsperoxyd indifferent, und aus den Einwirkungsprodukten des Caro'schen Reagens auf Diphenylamin wurden keine definierbaren Produkte isoliert.

Es soll nun im Folgenden das Verhalten des Diphenylamins gegen organische Wasserstoffsperoxyd-Abkömmlinge studiert werden. Vorliegende Abhandlung behandelt seine Oxydation mit Benzoyl- und Acetylsperoxyd.

Theoretischer Teil.

Aus Diphenylamin und Benzoyl- resp. Acetylsperoxyd bilden sich vor allem *N*-Benzoyl- resp. *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin,

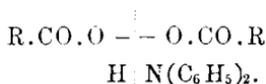


Diese können nicht anders, als durch die Umlagerung der α -Acyl- β , β -diphenylhydroxylamine,



entstanden sein, da ein direkter Eingriff des Superoxyds in den Kern sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Wären Acylsperoxyde imstande, direkt in den Kern einzugreifen, so könnte man die Tatsache nicht verstehen, warum Diphenylamin von ihnen so leicht, das Tetraphenylhydrazin dagegen, dessen Kerne sonst außerordentlich leicht substituierbar sind, überhaupt nicht oxydiert wird.

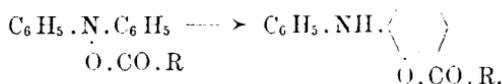
Die Reaktion zwischen Acylsperoxyden und Diphenylamin ist folgendermaßen zu deuten. In erster Phase wird das Superoxyd durch das Diphenylamin symmetrisch gespalten:



Neben freier Säure—Essig- oder Benzoesäure—entsteht Acyl-diphenylhydroxylamin. Die α -acylierten Dialkylhydroxylamine sind im allge-

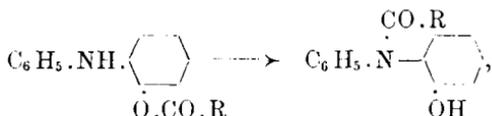
¹⁾ Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. **75**, 1009 [1899]. — Mamlock und Wolfenstein, diese Berichte **33**, 159 [1900]. — Bamberger und Tschirner, diese Berichte **32**, 1675 [1899]

meinen wohl existenzfähige Substanzen¹⁾, neben zwei Phenylen kann aber der Rest. O. CO. R offenbar nicht am Stickstoff hängen und wandert in die *o*-Stellung eines Kernes:



Die Bevorzugung der *o*-Stellung trotz der unbesetzten *p*-Stellung steht nicht vereinzelt da: so lagert sich auch Diazobenzolsäure vorwiegend in *o*-Nitrilanilin um²⁾, und Phenylsulfaminsäure geht unter dem Einfluß einer verdünnten Säure in die *o*-Sulfosäure des Anilins³⁾ über.

Auch *O*-Acyl-*o*-oxydiphenylamin bleibt nicht als solches bestehen, sondern erleidet eine Veränderung, die es nach Arbeiten von Böttcher, Einhorn und Auwers als *O*-Verbindung erleiden muß⁴⁾. Durch intramolekulare Umlagerung wird aus der *O*-Acyl- die *N*-Acyl-Verbindung:



deren Konstitution durch die Verseifung zu dem bereits bekannten⁵⁾ *o*-Oxy-diphenylamin festgelegt wurde. Dafür, daß hier *o*- und nicht das durch den Schmelzpunkt nur wenig unterschiedene *p*-Oxydiphenylamin entstanden ist, bürgen zwei Farbreaktionen des Körpers. In Übereinstimmung mit Deningers Angaben gibt er mit Eisenchlorid äußerst intensive Blaufärbung, die nach wenigen Augenblicken in eine ebenso intensive purpurrote übergeht. *p*-Oxydiphenylamin gibt bei gleicher Gelegenheit verhältnismäßig schwache Grünfärbung, die in orangegelb umschlägt. Zweitens gibt eine Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure auf Nitrit-Zugabe die Diphenylamin-Farb-reaktion, während *p*-Oxydiphenylamin sich dabei nur braungelb bis braunrot färbt⁶⁾.

¹⁾ Acetyldibenzylhydroxylamin: Walder, diese Berichte **19**, 1627 [1886]. — Benzoyldibenzylhydroxylamin: Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. **257**, 221 [1890].

²⁾ Bamberger und Landsteiner, diese Berichte **26**, 490 [1893].

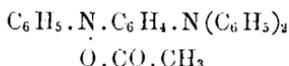
³⁾ Bamberger und Kuuz, diese Berichte **30**, 2276 [1897].

⁴⁾ Auwers, Ann. d. Chem. **332**, 159 [1904]. Einhorn und Pfyl, Ann. d. Chem. **311**, 34 [1900].

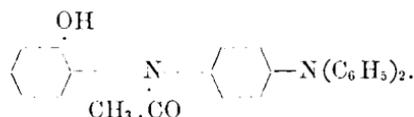
⁵⁾ Deninger, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 89 [1894] stellte *o*-Oxydiphenylamin aus Brenzcatechin und Anilin dar.

⁶⁾ Calm, diese Berichte **16**, 2801 [1883].

Die Umlagerung der Acyldiphenylhydroxylamine ist demnach viel einfacher, als diejenige des Diphenylchloramins¹⁾; doch im Falle des Acetyldiphenylhydroxylamins scheint neben der obigen auch die gleiche Umlagerung stattzufinden, welche Diphenylchloramin erleidet. Danach treten zwei Moleküle Acetyldiphenylhydroxylamin derart in Wechselwirkung, daß in der *p*-Stellung Essigsäure abgespalten wird und Bindung eintritt. Das Zwischenprodukt



sendet dann seinen am Stickstoff hängenden $-\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Rest in den Kern, worauf die Acetylwanderung zum Stickstoff stattfindet:



Soweit die Analyse es kann, bestätigt sie diese Annahme. Der weitere Strukturbeweis soll über das Verseifungsprodukt gehen, dieses wurde aber bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten.

Noch ein drittes Oxydationsprodukt wurde aus Diphenylamin und Acetylsuperoxyd erhalten, das Tetraphenylhydrazin. Dieses muß wohl durch die Kondensation des Acetyl-diphenylhydroxylamins mit überschüssigem Diphenylamin entstanden sein:



Das hypothetische Acetyldiphenylhydroxylamin verändert sich demnach in drei verschiedenen Richtungen: Eigene Umlagerung liefert *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin. Die Kondensation mit sich selbst und nachträgliche Umlagerung liefert *N*-Acetyl-*o*-oxyanilido-triphenylamin(?). Die Kondensation mit überschüssigem Diphenylamin liefert Tetraphenylhydrazin. Von Produkten dieser Art bildet sich bei der Anwendung des Benzoylsuperoxyds nur das *N*-Benzoyl-*o*-oxydiphenylamin.

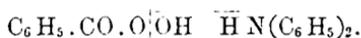
Hält man daran fest, daß Acyldiphenylhydroxylamin als primäres Reaktionsprodukt entsteht, so fragt es sich doch, wie weit die zur Erklärung seiner Bildung gemachte Annahme der symmetrischen Peroxydspaltung als bewiesen betrachtet sein kann. Es sind nämlich zwei andere Deutungen für die Entstehung des Acyldiphenylhydroxylamins möglich. Es soll aber gleich gezeigt werden, daß keine von beiden zutrifft.

Die erste Deutung schließt sich an die Arbeiten von Vanino²⁾ an, der aus Benzoylsuperoxyd und Phenylhydrazin Benzoylphenylhydrazin,

¹⁾ Gambarjan, diese Berichte **41**, 3507 [1908].

²⁾ Vanino und E. Thiele, diese Berichte **29**, 1725 [1896].

aus Benzoylsuperoxyd und Ammoniak Benzamid erhielt. Ich habe dem hinzuzufügen, daß aus Benzoylsuperoxyd und Anilin Benzanilid entsteht. Aus diesen Beobachtungen könnte geschlossen werden, daß Superoxyde durch Amine so, wie durch Alkalien gespalten werden. Im Falle des Diphenylamins sollte also Diphenylbenzamid und Benzopersäure entstehen. Benzopersäure könnte nun mit überschüssigem Diphenylamin zu Benzoyldiphenylhydroxylamin sich vereinigen:



Dann müßte aber aus Benzopersäure und Diphenylamin gleichfalls *N*-Benzoyl-*o* oxydiphenylamin entstehen, doch konnte es auf diese Weise nicht erhalten werden. Es wurde ferner untersucht, ob aus Diphenylamin und Acetylsuperoxyd unter anderem auch Diphenylacetamid entsteht, was bei diesem Verlaufe der Reaktion der Fall sein sollte; doch ließ sich nachweisen, daß dies nicht der Fall ist.

Eine zweite mögliche Deutung für die Entstehung des Acetyldiphenylhydroxylamins wäre die: Zuerst wird alles Diphenylamin zu Tetraphenylhydrazin oxydiert, wodurch das Superoxyd zur Säure reduziert wird. Diese könnte nun das Tetraphenylhydrazin in Diphenylamin und Acyldiphenylhydroxylamin spalten. Wieland und Gambarjan haben seinerzeit gefunden, daß Tetraphenylhydrazin durch Eisessig in der Hitze gespalten wird; es war also zu prüfen, ob die Spaltung auch in der Kälte vor sich geht. Dabei zeigte sich, daß Tetraphenylhydrazin bereits in der Kälte vom Eisessig zerlegt wird, jedoch so langsam, daß auf diesem Wege nur weniger als 1% der tatsächlich erhaltenen Menge an alkalilöslichem Produkt entstehen könnte.

Die Spaltung der Acylsuperoxyde durch Diphenylamin entspricht im gewissen Sinne der Säurespaltung des Tetraphenylhydrazins. Die Valenz, welche zwei Säurereste in den Superoxyden zusammenhält, entspricht derjenigen, welche zwei Diphenylamidogruppen im Tetraphenylhydrazin vereinigt. In beiden Fällen bewirken der Wasserstoff oder seine Verbindungen die Spaltung. Doch müssen letztere im Falle des Tetraphenylhydrazins, in welchem zwei basische Reste vereinigt sind, saurer Natur sein — Salzsäure oder Essigsäure. Im Falle der Acylsuperoxyde, in welchen zwei saure Reste vereinigt sind, muß die Wasserstoffverbindung, um die Spaltung zu bewirken, basischer Natur sein — Diphenylamin.

Es ist vorauszusagen, daß die Spaltung des Tetraphenylhydrazins durch eine Säure zu demselben Körper führen sollte, wie die Spaltung des Superoxyds dieser Säure durch das Diphenylamin, denn in

beiden Fällen kommt es auf dasselbe hinaus — die Umlagerung des hypothetischen Acyldiphenylhydroxylamins,
 $(C_6H_5)_2N.O.CO.R.$

Das zur Untersuchung benötigte Benzoylsuperoxyd wurde nach der Vorschrift von Nencki und Zaleski¹⁾ mit der Abänderung, daß das Benzoylchlorid nicht direkt, sondern in acetonischer Lösung zugeetropt wurde, dargestellt.

Acetylsuperoxyd wurde zuerst von Brodie²⁾ aus Essigsäureanhydrid und Bariumsuperoxyd als zähes Öl erhalten. Diese Methode ergab bei Clover und Richmond³⁾ ein krystallisiertes Präparat. Ich habe Bariumsuperoxyd durch Natriumsuperoxyd ersetzt, was zu einer im experimentellen Teil beschriebenen Arbeitsweise führte.

Experimenteller Teil.

Benzoylsuperoxyd.

Eine Mischung von 100 g Benzoylchlorid mit dem doppelten Volumen Aceton wurde zu einer Auflösung von 40 g Natriumsuperoxyd in 400 ccm Eiswasser unter Turbinieren und Außenkühlung mit Eis zugeetropt, wobei das Superoxyd als feiner Gries ausfiel. Es wurden 61 g des mit Alkohol gewaschenen Superoxyds, = 71 % der Theorie, erhalten.

Diphenylamin und Benzoylsuperoxyd

Eine gekühlte Lösung von 44 g Benzoylsuperoxyd in 250 ccm Chloroform wurde mit einer Lösung von 30.5 g Diphenylamin in 200 ccm Chloroform portionenweise versetzt, wobei merkliche Temperatursteigerung und Braunfärbung zu beobachten war. Nach 5 Tagen wurde das inzwischen in krystallinischer Form abgeschiedene *N*-Benzoyl-*o*-oxydiphenylamin abfiltriert und mit Chloroform und Äther gewaschen — 9.85 g. Das im Vakuum eingeeugte Filtrat schied noch 4.3 g desselben Körpers ab. Das mit Äther stark verdünnte Filtrat wurde öfters mit Natronlauge ausgeschüttelt, und der alkalische, mit Äther gewaschene Auszug mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine reichliche Fällung erzeugt wurde. Aus dieser wurde Benzoesäure mit Äther entfernt (31.9 g), worauf 5.8 g *N*-Benzoyl-*o*-oxydiphenylamin zurückblieben. Gesamtausbeute an letzterem Körper 20 g.

Die mit Natronlauge ausgeschüttelte chloroform-ätherische Lösung wurde nun im Vakuum verdampft und hinterließ 18.6 g harziger

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **27**, 499 [1899].

²⁾ Jahresber. **1863**, 315.

³⁾ Amer. Chem. Journ. **29**, 182 [1903].

Schmierem, aus denen mit Hilfe des Wasserdampfes 5–6 g Diphenylamin regeneriert wurden. Aus den hinterbleibenden Schmierem ließ sich durch Digerieren mit Alkohol ein schwach braun gefärbter, fester Körper isolieren, der aber nicht in reiner Form erhalten wurde.

Bei der Reaktion waren $30.5 - 5.5 = 25$ g Diphenylamin beteiligt. Diese müßten 42 g *N*-Benzoyl-*o*-oxydiphenylamin liefern. Erhalten wurden also 48 % der Theorie.

N-Benzoyl-*o*-oxydiphenylamin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, in Eisessig in der Hitze leicht. Schmp. 214° .

Für die Analyse I wurde das rohe Produkt mit Alkohol übergegangen und durch Zugabe von Natronlauge in Lösung gebracht, aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Für die Analyse II wurde das rohe Produkt 2-mal, für die Analyse III 4-mal aus Eisessig umkrystallisiert.

I. 0.2092 g Sbst.: 0.5998 g CO₂, 0.0971 g H₂O. — II. 0.3038 g Sbst.: 0.8676 g CO₂, 0.1382 g H₂O. — III. 0.2286 g Sbst.: 0.6537 g CO₂, 0.1082 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 748 mm).

C ₁₉ H ₁₅ O ₂ N.	Ber. C 78.86,	H 5.23,	N 4.85.
	Gef. » 78.20, 77.89, 77.99,	» 5.15, 5.05, 5.25,	» 5.02.

Verseifung von *N*-Benzoyl-*o*-oxydiphenylamin.

2.9 g des Benzoylkörpers wurden in einem Einschmelzrohr mit methylalkoholischem Kali (5 g KOH) 8 Stunden auf 140° erwärmt. Der krystallinisch erstarrte, farblose Röhreninhalt wurde in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung, die vor Luftzutritt möglichst geschützt sein muß, durch Kohlensäure *o*-Oxy-diphenylamin als graues Pulver gefällt — 1.6 g. Eine weitere Portion wurde aus der Lauge durch Ausäthern gewonnen. Das aus Gasolin (Sdp. $70-80^{\circ}$) krystallisierte Produkt ging unter dem Druck von 20 mm bei $180-189^{\circ}$ fast restlos über.

0.1785 g Sbst.: 12.3 ccm N (19° , 748 mm).

C₁₂H₁₁ON. Ber. N 7.57. Gef. N 7.79.

Der Körper zeigt die von Deninger¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt etwas höher: $69-70^{\circ}$ (Deninger 68°). Charakteristisch ist die Eisenchlorid-Reaktion: Eine alkoholische Lösung der Base färbt sich mit Eisenchlorid indigblau, und die Farbe schlägt alsbald in rotviolett über. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Nitrit gibt die Base Diphenylamin-Reaktion.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 89 [1894].

Aus dem *o*-Oxydiphenylamin läßt sich, entgegen den Angaben von Deninger, sehr leicht ein krystallisierter Acetylalkömmling darstellen.

0.36 g, in 1.1 g Essigsäureanhydrid gelöst, wurden 6 Stunden im Wasserbad erhitzt, der Inhalt des Becherglases in Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Der unterdessen fest gewordene Acetylkörper schmilzt, aus Gasolin krystallisiert, bei 140—144° und ist mit dem unten beschriebenen, aus Diphenylamin und Acetylsuperoxyd dargestellten *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin identisch.

Zinkstaub-Destillation. 1.6 g des aus der Benzoylverbindung erhaltenen, im Vakuum destillierten *o*-Oxydiphenylamins wurden, mit trockenem Zinkstaub vermischt, der Destillation im Wasserstoffstrom unterworfen. Das gelbe, teilweise krystallisierte Produkt wurde mit Wasserdampf behandelt und das milchig-trübe Destillat ausgeäthert. Nach der Entfernung des Äthers blieb ein Öl zurück, aus welchem Diphenylamin mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert und als solches durch den Schmelzpunkt und die Mischprobe identifiziert wurde -- 0.1 g. Der Rest, nach der Auslaugung mit Petroläther, aus höher siedendem Gasolin umkrystallisiert, schmolz bei 220° und dürfte wohl unreines Carbazol (Schmp. 238°) sein, dessen Entstehung an dieser Stelle leicht verständlich ist.

Acetylsuperoxyd.

In einem Erlenmeyer-Kolben wurden 20 g Essigsäureanhydrid, 100 ccm Äther und 10 g Natriumsuperoxyd zusammengemischt und auf etwa -15° eingekühlt. Anfangs spurenweise, dann in reichlicheren Portionen wurden dazu innerhalb 10 Minuten unter heftigem Schütteln ca. 35 g Eis zugegeben, wodurch die Reaktion eingeleitet und unterhalten wurde. Es wurde noch etwa 10 Minuten geschüttelt, dann die ätherische Lösung abgegossen und mit Chlorcalcium getrocknet. Diese Lösung kam zur Oxydation von Diphenylamin unmittelbar zum Gebrauch; zur Ausbeutebestimmung wurde sie in einer offenen Schale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und das krystallisierte Superoxyd, wegen der Explosionsgefahr, portionenweise auf Ton mit einer Gänsefeder zerrieben. Ausbeute 9 g.

Diphenylamin und Acetylsuperoxyd.

Die ätherische Acetylsuperoxydlösung, nach obiger Vorschrift durch fünfaches Wiederholen dargestellt, wurde in einem dickwandigen, gut verschließbaren Erlenmeyer-Kolben in einer Kältemischung stark abgekühlt und mit 75 g Diphenylamin, gleichfalls in ätherischer Lösung, portionenweise versetzt. Ist der Verschuß nicht dicht, so verfärbt sich die Lösung von oben her, offenbar durch die Luftoxydation.

Nach 3 Tagen, als der Stopfen gelüftet wurde, konnte eine starke, etwa 1 Minute anhaltende Gasentwicklung beobachtet werden.

Die Aufarbeitung geschah in folgender Weise: Die mit Wasser gut gewaschene Lösung wurde mit annähernd normaler Sodalösung erschöpfend extrahiert, was nach vierzehnmalem Ausschütteln erledigt war. Die sodaalkalische Lösung enthielt *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin, welches durch Salzsäure in krystallinischem Zustande gefällt wurde — 10 g. Aus dem Filtrate wurden durch Ausäthern noch 3 g reiner Substanz erhalten.

Die mit Soda erschöpfend extrahierte Lösung wurde nun mit etwa normaler Natronlauge zweimal ausgeschüttelt. Teilweise direct, vollständig beim Ansäuern fällt der zweite alkalilösliche Körper aus, das hypothetische *N*-Acetyl-*o*-oxyanilidotriphenylamin — 7.7 g.

Die Lösung, aus der so alles Alkalilösliche entfernt war, wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingeeengt. Es krystallisierten direkt 11.15 g Tetraphenyl-hydrazin vom Schmp. 149° (auf eine andere Weise dargestellt, schmilzt das Tetraphenylhydrazin nicht über 148°) und aus dem Filtrate durch Versetzen mit Alkohol und Verdunstenlassen des Äthers noch 3.7 g vom Schmp. 147°.

Das Filtrat vom Tetraphenylhydrazin wurde im Vakuum eingedampft und auf die Gewichtskonstanz gebracht — 38 g. Bei der Wasserdampf-Destillation gingen 27.4 g Diphenylamin, die bei der Reaktion also unbeteiligt blieben, über, und den Rest von 10.6 g gelang es mir nicht zu krystallisieren. Unter 20 mm Druck ging er bei 210—220° über. Indirekt wurde nachgewiesen, daß er kein Diphenylacetamid enthielt, indem er der Behandlung unterworfen wurde, bei welcher Diphenylacetamid verseift wird¹⁾ — es wurde kein Diphenylamin erhalten.

Es wurden im ganzen bei dem Versuche 48 g Diphenylamin verbraucht. Daraus bildeten sich: 13 g *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin, 7.7 g *N*-Acetyl-*o*-oxyanilido-triphenylamin (?), 15 g Tetraphenyl-hydrazin und 10.6 g nicht krystallisierten zähen Öles.

N-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin ist in Äther, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer, in anderen üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig, leicht löslich. Umkrystallisiert wird es am besten aus Benzol, das als Krystallbenzol mitkrystallisiert, aus Petroläther, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt sind, oder aus Wasser, aus dem es in fächerartig angeordneten, feinen Nadelchen krystallisiert.

¹⁾ Goldberg, diese Berichte 40, 4543 [1907]

Die Analysesubstanz wurde zweimal aus Benzol und einmal aus Petroläther, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren, umkrystallisiert. Schmp. 144—146°.

0.1296 g Sbst.: 0.3526 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 7.6 ccm N (10°, 745 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 74.01, H 5.73, N 6.17.
Gef. » 74.22, » 5.98, » 6.42.

Dieser Körper wird aus der Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure gefällt, und der sodaalkalischen Lösung kann er durch Ausäthern direkt entzogen werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich auch auf Nitritzusatz farblos auf. Eine alkoholische Lösung dieses Körpers gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch Kuppeln mit Diazobenzolchlorid entsteht quantitativ ein orange-gelber Farbstoff, der aus Methylalkohol krystallisiert, bei 191—197° schmilzt.

Die Verseifung des *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamins: 6.3 g des Acetylkörpers wurden in zwei Portionen mit je 80 ccm rauchender Salzsäure sechs Stunden auf 130° erhitzt. Beim Öffnen kein Überdruck. In der schwach grünlich gefärbten Salzsäure reichlich abgeschiedene lange, flache Nadeln des *o*-Oxydiphenylamin-chlorhydrats — 5.4 g = 88.5 % der Theorie. Aus der mit Soda neutralisierten Lauge wurden durch Ausäthern noch 0.31 g *o*-Oxydiphenylamin = 6 % erhalten. Gesamtausbeute 94.5 % der Theorie. Das Chlorhydrat kann sehr gut aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Zur Verarbeitung auf freie Base wurde das Chlorhydrat mit Äther und Wasser geschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde stark eingedampft und sofort mit Gasolin (Sdp. 70—80°) übergossen, wodurch geringe Mengen schwarzer Schmierer gefällt wurden. Die Gasolinlösung wurde verdampft und das krystallisierte *o*-Oxydiphenylamin zur völligen Reinigung im Vakuum destilliert. 1.3 g, der Vakuumdestillation unterworfen, gingen unter dem Drucke von 21 mm bei 189—194° über — 1.2 g. Das krystallinisch erstarrte Destillat (Schmp. 69—70°) wurde direkt analysiert.

0.2370 g Sbst.: 0.6795 g CO₂, 0.1295 g H₂O. — 0.2115 g Sbst.: 14 ccm N (16°, 749 mm).

C₁₂H₁₁ON. Ber. C 77.80, H 5.99, N 7.57.
Gef. » 78.19, » 6.11, » 7.61.

Der zweite alkalilösliche Körper (das hypothetische *N*-Acetyl-*o*-oxyanilido-triphenylamin). Zur Reinigung wurde das rohe Produkt mit Benzol ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 218—220°. Oberhalb des Schmelzpunktes Verfärbung.

0.1886 g Sbst.: 0.5456 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 755 mm).

C₂₆H₂₂N₂O₂. Ber. C 78.87, H 5.62, N 7.11.
Gef. » 78.90, » 5.83, » 7.43.

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf, die Lösung färbt sich aber auf Nitritzusatz blau. Eine alkoholische Lösung des Körpers färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid olivengrün.

Tetraphenyl-hydrazin und Essigsäure unter den Bedingungen, bei welchen das Diphenylamin durch Acetylsuperoxyd oxydiert wurde: 5 g Tetraphenylhydrazin vom Schmp. 149°, in 50 ccm Benzol gelöst, wurden unter Eiskühlung mit 17 ccm Eisessig versetzt und 4 Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde mit Wasser gründlich gewaschen und dann mit Natronlauge ausgeschüttelt. Der alkalische Auszug gab beim Ansäuern eine milchige Trübung, die mit Äther aufgenommen wurde. Nach Verjagen des letzteren hinterblieben 0.02 g farbloser, krystallisierter Substanz.

Diphenylamin und Benzopersäure.

Eine Chloroformlösung von Benzopersäure wurde nach Baeyer und Villiger¹⁾ dargestellt und mit Diphenylamin unter Kühlung zusammengemischt. Nach einem Tage wurde die Benzoesäure mit Ammoniak gewegewaschen, und aus dem im Vakuum eingedampften Reste durch Petroläther erst das überschüssige Diphenylamin und dann eine schön in Nadeln krystallisierende, orangerot gefärbte Substanz vom Schmp. 138—142°, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, extrahiert. (N = 7.38%, neutrale Reduktion liefert *p*-Oxydiphenylamin.) Der Rest konnte in festem, aber nicht reinem Zustande durch Auskochen mit Benzol erhalten werden. Zur Prüfung, ob hier nicht etwa Benzoyl-*o*-oxydiphenylamin in unreinem Zustande vorliegt (vergl. Theoret. Teil), wurde er im Biuschmelzrohre mit methylalkoholischem Kali erhitzt, ohne daß es nachher gelungen wäre, *o*-Oxydiphenylamin zu isolieren.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1576 [1900].