Ueber o-Oxydiphenylamin;

von

Dr. A. Deninger.

Zur Gewinnung dieser noch nicht beschriebenen Verbindung erhitzt man 50 Grm. Anilin und 59 Grm. Brenzkatechin mit 25 Grm. Chlorcalcium und wenig Kohlensäure im Autoclaven auf 180° 24 Stunden lang; man erhält so o-Oxydiphenylamin $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (1) in guter Ausbeute. Ob der durch die NHC_6H_5 (2)

Kohlensäure erzeugte Druck nothwendig ist, muss noch dahingestellt bleiben, ist aber wahrscheinlich.¹⁾

Der Inhalt des Autoclaven ist eine theerige Masse, die man mit heissem Wasser aus dem Autoclaven bringt und mit Salzsäure digerirt, solange sich noch etwas löst; die Lösungen werden mit Thierkohle behandelt und kochend filtrirt.

Die erste Lösung krystallisirt meist noch nicht, aus den späteren erhält man aber das salzsaure o-Oxydiphenylamin in farnkrautartigen Blättern, die ganz farblos sind, wenn man der Lösung etwas Zinnchlorür zugesetzt hat. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wurde das Salz analysenrein erhalten. Löst man es in Wasser, so spaltet es sich mehr oder weniger, je nach der Menge des Wassers, in Salzsäure und Base.

Die Analyse ergab:

			Gefunden
I.	65,73 % C berechnet für	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOCl}$	65,01 % C,
II.	65,95 „ C „ „	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOCl}$	65,01 „ C,
	5,69 „ H „ „	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOCl}$	5,41 „ H,
	5,06 „ H „ „	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOCl}$	5,41 „ H,
	6,58 „ N „ „	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOCl}$	6,32 „ N.

Durch Silbernitrat wird die Lösung des salzsauren Salzes und der freien Base zu einer schwarzen Masse oxydirt, wobei Ausscheidung von Silber eintritt. Die Chlorbestimmung konnte deshalb erst nach Zerstörung der organischen Substanz durch Kalk vorgenommen werden. Merkwürdiger Weise ergaben die 3 vorgenommenen Bestimmungen zu wenig Chlor, nämlich 14,15%, 14,38% und 14,25% statt der berechneten 16%.

¹⁾ Aus anderen Versuchen ergibt sich die Wirksamkeit der Kohlensäure; lässt man z. B. im Autoclaven bei 180° Anilin, Aethylalkohol und Chlorcalcium ohne CO_2 auf einander wirken, so erfolgt keine Reaction, während mit CO_2 fast alles Anilin in Methyl- und Dimethylanilin (etwa im Verhältniss 2:1) umgewandelt wird.

Das salzsaure Salz verliert übrigens schon unter 100° im Wasserstoffstrome Salzsäure.

Aus dem Salze gewinnt man leicht das o-Oxydiphenylamin rein, welches in Wasser weniger löslich ist, als das Salz. In heissen Lösungen oxydirt es sich schnell an der Luft. Man kocht deshalb unter Einleiten von Kohlensäure. Auch beim Filtriren der heissen Lösung ist Abschluss der Luft geboten. Die trockne freie Base ist bei Zimmertemperatur ganz beständig, krystallisirt aus Wasser in farblosen, sehr langen Prismen, welche bei 68° schmelzen, dabei sich aber dunkel färben. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol und kochendem Wasser. Fehling'sche Lösung reducirt sie erst beim Kochen. Die wässrigen Lösungen, auch die der Salze, geben mit Eisenchlorid eine tief blauschwarze Färbung, die bei der freien Base sofort, bei den Salzen langsam in Dunkelroth übergeht. Die Base löst sich leicht in Alkalien. Starke Salpetersäure zerstört sie unter heftiger Gasentwicklung; verdünnte wirkt langsamer. Mit Wasserdämpfen ist sie wenig flüchtig. Mit Acetanhydrid gab sie eine hellgelbe, teigartige Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, deren wässrige Lösung fluorescirte.

Die Analysen des o-Oxydiphenylamins ergaben:

	Gefunden:		Berechnet:
C	77,51	77,40	77,83 %
H	5,53	5,67	5,94 „
N	7,29	—	7,57 „

Zur Bestätigung der angenommenen Constitution wurde die Base nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoylirt. Das aus Alkohol umkrystallisirte, schwach gefärbte Produkt ergab Werthe für Stickstoff¹⁾, die auf ein Dibenzoyl-Derivat:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 stimmten, nämlich 3,77% und 3,42% N; berechnet sind 3,56%.

Dresden, organ.-chem. Laborator. der Techn. Hochschule.

¹⁾ Da bei einigen Analysen gerade dieser Verbindungen trotz vorgelegter Kupferspirale die Bildung von Stickoxyd beobachtet wurde, so fand ich zweckmässig, die vordere Schicht CuO mit reinem Zucker zu mischen; das durch Glühen reichlich entstandene feine Kupfer verhinderte vollständig das nachtheilige Auftreten von Stickoxyden.