

90. Richard Wolffenstein: Zur Oxydation organischer Basen mit Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 3. März.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ veröffentlichten Bamberger und Tschirner eine experimentelle Untersuchung »Zur Oxydation aromatischer Basen«, die die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen behandelt.

Diese Reaction ist im vorigen Jahre²⁾ von Wernick und mir am Methyl- und Aethyl-Piperidin studirt worden und dahin aufgeklärt, dass ein Sauerstoffatom an den fünfwerthig gewordenen Stickstoff herantritt.

In dieser von uns festgestellten Weise verläuft, wie Bamberger selbst angiebt, die Reaction auch bei seiner Untersuchung.

Bamberger führt nun in einer Fussnote an, dass seine Versuche schon »längst« im Gange waren, als die Wernick-Wolffenstein'sche Publication erschien. Unsere Versuche wurden am 14. Februar 1898 in der Deutschen chemischen Gesellschaft vorgetragen und erschienen am 27. Juni 1898 gedruckt. Selbst wenn Bamberger also von der mündlichen Veröffentlichung unserer Arbeit keine Kenntniss hatte, so erschien doch seine erste Publication erst *acht Monate* nach unserer gedruckten Mittheilung.

Ist es auch sehr befremdend, dass Bamberger, ohne sich vorher mit mir ins Einvernehmen gesetzt zu haben, diese ganz analog verlaufende Reaction studiren liess, so ist es völlig unbegreiflich, dass er daraus für sich Prioritätsrechte herleiten will, wie er dies am Schluss seiner Arbeit dadurch thut, dass er sich die weitere Untersuchung über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf alkylirte Anilinbasen vorbehält.

Die Reaction, die Wernick und ich in der Piperidinreihe studirten, hat selbstverständlich allgemeine typische Bedeutung, wie dies auch Hantzsch und Hilland³⁾ in dankenswerther Weise anerkannt haben, als sie die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Fettamine — obgleich dieselbe eng im Rahmen ihrer Arbeit lag — doch mit besondrem Hinweis auf unsere Publication unterliessen. Die Anwendung auf aromatische Verbindungen hielt ich für ein mir um so gesicherteres Gebiet, als schon Merling in seiner Arbeit⁴⁾, von der die unsrige ihren Ausgangspunkt nahm, besonders hervorhob, dass auch das 3,5-Dihydrobenzyl dimethylamin mit Wasserstoffsuperoxyd in analoger Weise wie die tertiären Piperidinbasen reagirt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 342.

²⁾ Diese Berichte 31, 1553.

³⁾ Diese Berichte 31, 2058.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3123.

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 Wasserstoffsperoxyds 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, $N \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4:\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{OH} \end{smallmatrix}$, 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 Reaktionsmasse 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 umkrystallisiren 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 salzsauren Lösung durch Aether entziehbar ist, wesentlich unterscheidet. Ein gutes Characteristicum ist auch das Eintreten einer tiefblauen Färbung bei seiner Auflösung in verdünnter Natronlauge.

0.2003 g Sbst.: 12.8 ccm feuchten N (16°, 743 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.