

**164. Fritz Ullmann und Karl Jüngel:**  
**Über Amino-oxy-diphenylamine.**

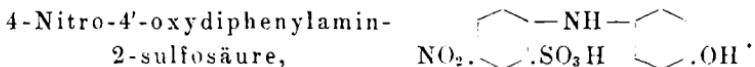
[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule z. Berlin.]  
 (Eingegangen am 11. März 1909.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> fanden F. Ullmann und R. Dahmen, daß man *p*-Nitrodiphenylamin erhalten kann, wenn man *p*-Chlornitrobenzolsulfosäure mit Anilin kondensiert und aus der gebildeten *p*-Nitro-diphenylaminsulfosäure die Sulfogruppe durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren abspaltet.

Diese Methode bewährt sich, wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden soll, auch sehr gut zur Gewinnung der verschiedenen Nitro- resp. Amino-oxy-diphenylamine.

Als Ausgangsmaterial diente uns meistens die freie Chlor-nitrobenzolsulfosäure, welche bereits von P. Fischer<sup>2)</sup>, durch Erhitzen von *p*-Chlornitrobenzol mit Pyroschwefelsäure unter Druck erhalten wurde.

Als recht zweckmäßig hat sich das folgende Verfahren erwiesen. 157.5 g Chlornitrobenzol werden mit 200 ccm rauchender Schwefelsäure (20% Schwefelsäureanhydrid) während 6 Stunden unter Röhren auf 160° erhitzt und die Schmelze nach dem Erkalten auf 425 g Eis gegossen. Aus der braunen Lösung scheidet sich die Chlornitrobenzolsulfosäure in Krystallen ab, die abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure etwas gewaschen werden. Hierauf wird die Sulfosäure wieder in etwas Wasser gelöst und mit Wasserdampf 0.6 g unverändertes Chlornitrobenzol abgetrieben. Aus dem Rückstand scheidet sich besonders auf Zugabe von rauchender Salzsäure die reine Sulfosäure ab. Es wurden 246 g Säure erhalten, was einer Ausbeute von 91% der Theorie entspricht.



Die Herstellung der Salze dieser Verbindung gelingt sehr gut, wenn man die Chlornitrobenzolsulfosäure mit Aminophenol in wäßriger Lösung bei Gegenwart von salzsäurebindenden Mitteln unter Rückfluß erhitzt. Von den Salzen sind das Barium- und das Kaliumsalz in Wasser relativ schwer löslich und eignen sich deshalb gut zur Abscheidung der Säure.

41.1 g Chlornitrobenzolsulfosäure werden in 280 ccm Wasser gelöst, mit 10.6 g Pottasche neutralisiert und unter Zusatz von 21.8 g salzsäurem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3744 [1908]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3195 [1891].

*p*-Aminophenol und 25 g gepulverter Kreide während 23 Stunden in einem Jenenser Kolben unter Rückfluß im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich rotbraun, und aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich 31.4 g Kaliumsalz in roten Krystallen ab. Aus der eingeengten Lauge konnten durch Zusatz von Chlorkaliumlösung noch 15 g Salz gewonnen werden, was einer Gesamtausbeute von 91% entspricht.

Durch Umlösen aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man das Kaliumsalz in roten Nadeln, die leicht von Wasser mit gelber Farbe, gut von Eisessig und schwer von Alkohol und Aceton gelöst werden.

0.2897 g Sbst.: 0.0719 g  $K_2SO_4$ .

$C_{12}H_9O_6N_2SK$ . Ber. K 11.25. Gef. K 11.15.

Erhitzt man 25.1 g Chlornitrobenzolsulfosäure, 14.5 g salzaures *p*-Aminophenol, 49 g Bariumcarbonat und 200 ccm Wasser während 20 Stunden unter Rückfluß, so scheiden sich aus der filtrierten Lösung direkt 28 g Bariumsalz ab, während aus der Lauge noch 5.7 g gewonnen werden können. Die Ausbeute betrug also 97% der Theorie.

Das Bariumsalz bildet, aus Wasser umkristallisiert, orangegelbe Nadeln, die leicht in siedendem Wasser und schwer in Alkohol löslich sind. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali rotbraun.

0.3369 g Sbst.: 0.1039 g  $BaSO_4$

$C_{24}H_{18}O_4N_2S_2Ba$ . Ber. Ba 18.15. Gef. Ba 18.15.

Für die Herstellung der 4-Amino-4'-oxy-diphenylamin-2'-sulfosäure ist es nicht notwendig, das Nitroderivat zu isolieren, sondern man kann direkt die bei der Kondensation erhaltene Lauge der Reduktion unterwerfen.

41.1 g Chlornitrobenzolsulfosäure werden mit 21.8 g salzaurem *p*-Aminophenol unter Zusatz von 30 g Kreide und 200 ccm Wasser durch 22-stündigtes Erhitzen unter Rückfluß kondensiert. Die auf 900 ccm verdünnte kochende Reaktionsflüssigkeit wird mit 6 g Salmiak versetzt und durch Zugabe von 40 g Zinkstaub reduziert, wobei sich die Lösung völlig entfärbt. Nach Hinzugabe von 20 ccm Bisulfitlösung wird die Masse in 150 ccm Salzsäure filtriert, wobei sich die Aminoxydiphenylaminsulfosäure in grauen Krystallchen abscheidet, die filtriert und mit Eiswasser gewaschen werden (31 g).

Durch Umlösen aus Wasser erhält man Nadeln, die in heißem Wasser leicht, in Eisessig und Alkohol wenig löslich sind. Die Lösung in verdünnter Natronlauge färbt sich an der Luft blau. Ferrichlorid färbt die wäßrige Lösung der Säure erst rotbraun und dann violett.

0.1717 g Sbst.: 14.2 ccm N (11°, 759 mm).

$C_{12}H_{12}O_4N_2S$ . Ber. N 10.02. Gef. N 9.93.

4-Nitro-4'-oxy-diphenylamin,  $\text{NO}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---NH---C}_6\text{H}_4\text{---OH}$

Erwärmt man die Salze der Nitrooxydiphenylaminsulfosäure mit Schwefel- oder Salzsäure, so entsteht Nitrooxydiphenylamin.

27.5 g nitrooxydiphenylaminsulfosaures Kalium werden mit 45 ccm Wasser und 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure während 1 Stunde auf 78° erwärmt und die rotbraune Lösung in 300 ccm Wasser gegossen, wobei das Nitrooxydiphenylamin sich in roten Flocken abscheidet, die beim Erwärmen krystallinisch werden. Die Ausbeute betrug 11.9 g vom Schmp. 180°.

Höher ist die Ausbeute, wenn man 3.8 g Bariumsalz mit 7 ccm Schwefelsäure und 6 ccm Wasser unter öfterem Schütteln während 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, das mit Wasser abgeschiedene Produkt in Lauge löst und aus der vom Bariumsulfat getrennten Lösung das Nitrooxydiphenylamin (2.1 g = 91% der Theorie) mit Salzsäure ausfällt.

Auch mit Salzsäure gelingt die Abspaltung der Sulfogruppe, wie folgender Versuch zeigt.

1.9 g Kaliumsalz werden mit 10 ccm rauchender Salzsäure während 20 Minuten gekocht. Die rotbraune Lösung wird mit 35 ccm Wasser verdünnt, wobei sich 0.8 g reines Nitrooxydiphenylamin ausscheiden, während aus der Lauge noch 0.4 g weniger reines Produkt gewonnen werden, was einer Gesamtausbeute von 90% entspricht.

Das Nitrooxydiphenylamin bildet nach dem Umlösen aus siedendem Wasser glänzende rotbraune Blättchen, die bei 183° schmelzen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Alkohol und Essigäther, gut in Äther und Eisessig mit oranger Farbe löslich, während sie von siedendem Benzol schwierig und von Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin kaum aufgenommen werden. Die Lösung in Natronlauge ist rotbraun gefärbt; konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach grüner Farbe, die beim Erwärmen blau wird.

0.1172 g Sbst.: 0.2704 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O. — 0.1449 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.61, H 4.38, N 12.18.  
Gef. » 62.91, » 4.58, » 12.23.

Das 4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin bildet sich durch Alkylierung der Oxyverbindung mit Dimethylsulfat. Es krystallisiert in gelbbraunen, stahlblau irisierenden Nadeln, die bei 151° schmelzen, sehr wenig in Wasser, schwer in Äther und leicht in Benzol und Alkohol mit gelber Farbe löslich sind.

0.1450 g Sbst.: 0.3409 g CO<sub>2</sub>, 0.0673 g H<sub>2</sub>O. — 0.1738 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 756 mm).

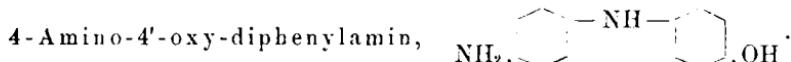
C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.93, H 4.96, N 11.47.  
Gef. » 64.12, » 5.19, » 11.62.

Erwärmte man eine Lösung von 2.3 g Nitrooxydiphenylamin in 7 ccm 10-prozentiger Natronlauge mit 1.9 g *p*-Toluolsulfochlorid auf dem Wasserbade, so beginnt alsbald der *p*-Toluolsulfonester des 4-Nitro-4'-oxy-diphenylamins sich in gelben Krystallen abzuscheiden. Nach einstündigem Erwärmen ist der Geruch des Toluolsulfochlorids ver-

schwunden; die Masse wird dann mit verdünnter Natronlauge verrieben, filtriert, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (3.1 g) bildet nach dem Umlösen aus Benzol gelbe, bei 143° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser sind, schwer von Ligroin, gut von siedendem Benzol und leicht von Eisessig, Alkohol und Pyridin gelöst werden.

0.2250 g Sbst.: 13.7 ccm N (12°, 757 mm).

$C_{19}H_{16}O_5N_2S$ . Ber. N 7.29, Gef. N 7.26.



Dieses Amin kann entweder durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung oder durch Behandeln der Aminooxydiphenylaminsulfosäure mit Mineralsäure gewonnen werden. Jedoch liefert das letztere Verfahren bessere Ausbeuten, wie folgende Versuche zeigen.

2.3 g Nitrooxydiphenylamin werden in 300 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst und nach Zusatz von 0.3 g Salmiak und 2.7 g Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht, was nach kurzer Zeit gewöhnlich der Fall ist. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich 1.5 g Aminooxydiphenylamin aus, das nach dem Umlösen aus Wasser oder Toluol bei 166° schmilzt.

Erwärmst man dagegen 2.8 g Aminooxydiphenylaminsulfosäure mit 3.7 ccm Wasser und 6.3 ccm konzentrierter Schwefelsäure während 5 Stunden im Wasserbade, so scheidet sich aus der bräunlich gefärbten Lösung auf Zusatz von 50 ccm Wasser das Aminooxydiphenylaminsulfat ab, das filtriert und mit Bicarbonat zersetzt wird. Hierbei hinterbleiben 1.8 g (90% der Theorie) bei 158—160° schmelzendes, grau gefärbtes Aminooxydiphenylamin, während aus der alkalischen Lösung noch 0.3 g unverändertes Ausgangsmaterial mit Salzsäure sich abscheiden lassen.

Werden 2.8 g Sulfosäure mit 12 ccm starker Salzsäure und 0.1 g Stannochlorid während 4 Stunden im Ölbad unter Rückfluß erhitzt, so erhält man eine klare Lösung, aus der durch Bicarbonat 1.4 g Aminooxydiphenylamin vom Schmp. 160—163° gewonnen werden.

Das nach den verschiedenen Methoden gewonnene Produkt ist identisch und bildet große, fast farblose, bei 166° schmelzende Blättchen, die sehr wenig in Ligroin, schwer in siedendem Wasser, leicht in Eisessig, Alkohol und Aceton löslich sind. Die anfangs farblose Lösung in verdünnten Alkalien färbt sich unter Indaminbildung rasch blau. Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt.

0.1037 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$ . Ber. N 14.03. Gef. N 13.82.

Das Sulfat ist in heißem Wasser leicht, schwieriger in Alkohol und kaum in Eisessig löslich.

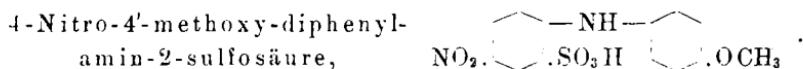
0.1512 g Sbst.: 0.1152 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{12}ON_2 \cdot H_2SO_4$ . Ber. S 10.74. Gef. S 10.46.

Das Diacetylderivat, durch kurzes Erwärmen der Base mit Essig-säureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, bildet nach dem Umlösen aus Toluol fast farblose, glänzende, bei 141° schmelzende Blättchen, die schwer in siedendem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol löslich sind. Natronlauge versetzt das Produkt erst beim Erwärmen.

0.1448 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ . Ber. N 9.89. Gef. N 10.16.



Die Umsetzung der Chlornitrobenzolsulfosäure mit *p*-Anisidin erfolgt ebenso gut wie mit *p*-Aminophenol; jedoch ist das Rohprodukt direkt bedeutend reiner, wohl infolge der größeren Beständigkeit des Ausgangsmaterials.

41.2 g Chlornitrobenzolsulfosäure werden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 10.6 g Pottasche neutralisiert und unter Zusatz von 23 g *p*-Anisidin und 12 g Kreide während 21 Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus der filtrierten rotbraunen Lösung scheiden sich beim Abkühlen 27.8 g Kaliumsalz ab und durch Ausfällen der eingegangenen Lauge mit Chlorkalium konnten noch weitere 18.7 g gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute 86% der Theorie beträgt.

Das Kaliumsalz krystallisiert in gelben Nadeln, die in der Siedehitze von Wasser, Alkohol und Eisessig aufgenommen werden.

0.1711 g Sbst.: 0.0412 g  $K_2SO_4$ .

$C_{13}H_{11}O_6N_2SK$ . Ber. K 10.80. Gef. K 10.81.

Für die Herstellung der 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-2-sulfosäure ist eine Isolierung des Nitroderivats unnötig, und man verfährt zweckmäßig wie folgt:

41.2 g Chlornitrobenzolsulfosäure, 23 g *p*-Anisidin, 25 g Kreide und 200 ccm Wasser werden durch 24-stündiges Erhitzen unter Rückfluß kondensiert, die rotbraune Lösung mit 300 ccm Wasser, 6 g Salmiak und 40 g Zinkstaub versetzt und bis zum Farbloswerden unter Rückfluß gekocht. Hierauf werden 15 g Natriumsulfit hinzugefügt und das Gemisch in 75 ccm rauchende Salzsäure filtriert, wobei sich die Aminomethoxydiphenylaminsulfosäure als schwach graues Pulver ausscheidet, das filtriert und mit Eiswasser gewaschen wird. Die Ausbeute betrug 36 g, d. s. 82% der Theorie.

Durch Umlösen aus siedendem Wasser erhält man die Säure in fast farblosen Nadeln, die schwer in Alkohol löslich sind. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung tritt Blaufärbung auf.

0.1910 g Sbst.: 15.3 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{13}H_{14}O_4N_2S$ . Ber. N 9.52. Gef. N 9.40.

Erwärmst man das nitromethoxydiphenylaminsulfosäure Kalium mit Salzsäure, so entsteht 4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin in

vorzüglicher Ausbeute, das identisch ist mit der durch Alkylieren von Nitrooxydiphenylamin gewonnenen Substanz.

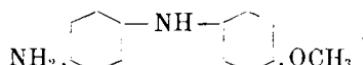
1.8 g Kaliumsalz werden mit 8 ccm 20-prozentiger Salzsäure unter Rückfluß erwärmt, wobei die anfangs ausgeschiedene rote, ölige Substanz alsbald krystallinisch wird. Nach Ablauf von 30 Minuten wird mit Wasser verdünnt und das gelbe Rohprodukt filtriert, gewaschen und getrocknet.

Es schmilzt bei 149°, und nach dem Umlösen aus Xylol erhält man hellbraune, blau irisierende Nadeln, die bei 151° schmelzen.

0.1983 g Sbst.: 19 ccm N (17°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.47. Gef. N 11.29.

4-Amino-4'-methoxy-diphenyl-  
amin,



Erwärmt man 2.9 g Aminomethoxydiphenylaminsulfosäure mit 15 ccm 20-prozentiger Salzsäure im Ölbad zum Sieden unter Zugabe von 0.3 g Stannochlorid, so ist die Umsetzung nach 12 Stunden beendet. Die mit Wasser verdünnte, filtrierte Lösung wird in Natronlauge, die etwas Natriumhydrosulfit enthält, eingegossen und das abgeschiedene Aminomethoxydiphenylamin filtriert, gewaschen und getrocknet (1.7 g).

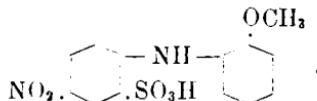
Es schmilzt bei 101° und nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 102°. Es ist in Wasser und Ligroin wenig, leicht in Alkohol und Eisessig löslich und in seinen Eigenschaften identisch mit der von Jacobson und Jaenicke<sup>1)</sup> aus Benzolazoanisol gewonnenen Substanz.

0.1147 g Sbst.: 0.3060 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O. — 0.1757 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 748 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 72.83, H 6.59, N 13.08.

Gef. » 72.76, » 6.68, » 12.83.

4-Nitro-2'-methoxy-diphenyl-  
amin-2-sulfosäure,



Weniger leicht als mit *p*-Anisidin gelingt die Kondensation der Chlornitrobenzolsulfosäure mit der isomeren Orthoverbindung. Beim Kochen der Komponenten in wässriger Lösung waren nach 20 Stunden nur 10% umgesetzt. Bessere Ausbeuten werden bei Gegenwart von Glycerin erzielt.

20.5 g Chlornitrobenzolsulfosäure, 26 ccm *o*-Anisidin, 10 g Kreide und 26 ccm Glycerin werden 5 Stunden im Ölbad auf 175—185° erhitzt. Die dunkelrotbraune Schmelze wird nach dem Erkalten mit 250 ccm Wasser ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 2684 [1896].

dünnt, 17.3 g Pottasche hinzugefügt und das unverbrauchte Anisidin (17 g) mit Dampf abgeblasen. Aus der filtrierten Lösung schieden sich direkt 19 g Kaliumsalz aus, während aus der Lauge mittels Chlorkalium noch 5.5 g gewonnen wurden.

Durch Umlösen aus Wasser erhält man das Salz in gelben Nadeln, die schwer in Alkohol und Aceton löslich sind und von Äther nicht aufgenommen werden.

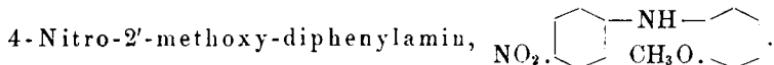
0.1577 g Sbst.: 0.0372 g  $K_2SO_4$ .

$C_{13}H_{11}O_6N_2SK$ . Ber. K 10.80. Gef. K 10.59.

Die durch Reduktion mit Zinkstaub aus dem Kaliumsalz gewonnene 4-Amino-2'-methoxy-diphenylamin-2-sulfosäure ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in nahezu farblosen Nadeln, die sich an der Luft schwach blau färben.

0.1516 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{13}H_{14}O_4N_2S$ . Ber. N 9.52. Gef. N 9.17.



Dieses Diphenylaminderivat bildet sich am besten, wenn man 3.6 g Kaliumsalz mit 15 ccm 20-prozentiger Salzsäure während 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt das hierbei ausgeschiedene Öl krystallinisch (2.2 g). Durch Umlösen aus Benzol-Ligroin erhält man gelbe Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz, die bei 111° schmelzen. Sie sind sehr wenig in Wasser und Ligroin, gut in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe löslich.

0.1495 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 11.47. Gef. N 11.35.

Das 4-Amino-2'-methoxy-diphenylamin kann entweder aus vorstehender Nitroverbindung durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid oder durch Erwärmen der Aminomethoxydiphenylaminsulfosäure mit verdünnter Salzsäure gewonnen werden. Das bei 78° schmelzende Rohprodukt wird durch Umlösen aus Ligroin in Form schöner, schwach rosa gefärbter Nadeln erhalten, die bei 80° schmelzen. Sie sind in siedendem Wasser schwer löslich, gut in Benzol und werden von Alkohol und Äther leicht aufgenommen. Eisenchlorid färbt die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure blau.

0.1202 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 771 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2$ . Ber. N 13.08. Gef. N 13.07.