

Methode die Moleculargrösse ermitteln. Versuche darüber sind im Gange.

Bei den beschriebenen Versuchen hat mir Hr. Dr. Bissinger werthvolle Hülfe geleistet, und ich statue ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ab.

222. R. Nietzki und Anton W. Schmidt: Ueber Benzol-triphenazin.

(Eingegangen am 28. März.)

Vor etwa einem Jahre hat der Eine von uns, gemeinschaftlich mit F. Kehrman¹⁾, gezeigt, dass sich drei Reste des *o*-Toluyldiamins in einen Benzolkern einführen lassen, und auf diese Weise ein, dem tertiären Chinon C_6O_6 entsprechendes Triazin, $C_6(C_7H_6N_2)_3$, entsteht.

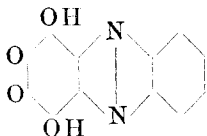
Dass damals das Orthotoluyldiamin gewählt wurde, hatte seinen Grund in der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit dieser Base.

Es schien nun von Interesse den einfachsten Repräsentanten der Triazine kennen zu lernen, und wir haben zu diesem Zweck die Reaction in analoger Weise mit Orthophenyldiamin ausgeführt. Es hat sich gezeigt, dass der Verlauf der Reaction in beiden Fällen derselbe ist, obwohl die Eigenschaften der erhaltenen Körper in mancher Hinsicht von einander etwas abweichen. Vermischt man die Lösung von rhodizonsaurem Natrium in verdünnter Salzsäure mit der molekularen Menge eines Orthophenyldiaminsalzes (es wurde das Sulfat angewandt), so tritt nach kurzer Zeit die Bildung des Monazins nach der Gleichung:



ein.

Das Dioxychinonphenazin:



scheidet sich nicht, wie sein höheres Homolog, in Form einer Gallerte ab, sondern bildet direct schöne rothbraune Nadeln. Im Gegensatz zu dem Toluolderivat ist der Körper in Eisessig, sowie in sonstigen

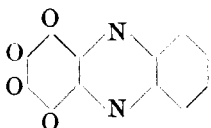
¹⁾ Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 322.

indifferenten Lösungsmitteln, ziemlich unlöslich, er löst sich jedoch wie dieses mit violetter Farbe in verdünnter Alkalilauge.

Die aus reinem Material bereitete Substanz lieferte direct die von der Theorie verlangte Stickstoffzahl.

Ber. für $C_{12}H_6N_2O_4$	Gefunden
N 11.55	11.76 pCt.

Durch Oxydationsmittel, wie verdünnte Salpetersäure oder Eisenchlorid, geht der Körper leicht in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Dichinoylphenazin:



über. Wie das Toluolderivat, so existirt auch dieser Körper nur in Form seiner Hydrate, hält jedoch beim Trocknen auf 100° nicht wie jenes zwei, sondern drei Wassermoleküle zurück.

	Berechnet für $C_{12}H_4N_2O_4 + 3H_2O$	Gefunden	
C	48.98	48.67	— pCt.
H	3.86	3.87	— »
N	9.53	—	9.97 »

Die Substanz bildet schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln, ist wenig löslich in Wasser, ebenso aber in Eisessig. Sie konnte daher nicht weiter gereinigt, sondern musste aus reinem Material bereitet und direct analysirt werden.

Durch Kochen mit Wasser wird der Körper zersetzt, schweflige Säure führt ihn in das Dioxychinonphenazin über.

Suspendirt man 1 Molekül des Dichinoylphenazins in einer verdünnten wässrigen Lösung von 2 Molekülen *o*-Phenylendiaminsulfat und erwärmt auf dem Wasserbade, so erstarrt nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einem Brei von gelblichen Krystallnadeln.

Das gebildete Benzoltriphenazin unterscheidet sich, ebenso wie die oben beschriebenen Körper, von seinem früher dargestellten Homologen durch eine auffallend geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Während das Benzoltritolazin sich leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform löst, ist die reine Benzolverbindung in diesen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich.

In heissem Anilin löst sich dieselbe jedoch ziemlich leicht, und beim Erkalten krystallisiren röthlich braune Nadeln.

Es ist hier eine lose Verbindung des Körpers mit Anilin entstanden, welche schon durch blosses Waschen mit Alkohol zerlegt wird. Die Krystalle nehmen dabei unter Zerfallen eine gelbe Farbe

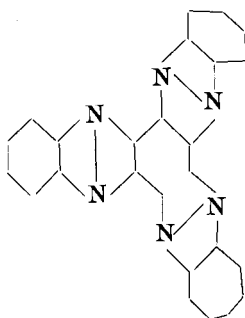
an. Suspendirt man den Körper in Eisessig und fügt einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, so tritt die Bildung eines orangerothern Salzes ein, welches beim Kochen in Lösung geht.

Beim Erkalten scheidet sich der salzsäurefreie Körper in hübschen grünlichgelben Nadelchen aus. Für die Reinigung des Körpers haben wir uns dieser Methode abwechselnd mit der Krystallisation aus Anilin bedient.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{24}H_{12}N_6$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75.00	74.78	— pCt.
H	3.13	3.27	— »
N	21.87	—	21.55 »

Dieser Zusammensetzung, sowie seiner Entstehung zufolge, ist der Körper somit das Benzoltriphenazin, und es muss ihm die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



Das Triazin ist nicht schmelzbar, sublimirt jedoch bei hoher Temperatur theilweise unzersetzt, eine Eigenschaft, welche die Toluol-Verbindung in viel geringerem Maasse zeigt.

Wie letztere ist es eine sehr schwache Base, welche nur mit concentrirten Säuren orange-gelbe, durch Wasser zersetzbare, Salze bildet.

Im Allgemeinen zeigen die Triazine noch viel Aehnlichkeit mit dem einfachsten Repräsentanten der Körperklasse, dem Phenazin, namentlich scheint die Färbung durch Anhäufung mehrerer Azingruppen wenig oder nicht beeinflusst zu werden.

Wir haben ferner noch die Orthophenylendiaminsulfosäure auf Rhodizonsäure einwirken lassen und constatirt, dass diese in ähnlicher Weise reagirt.

Das Monazin bildet braungelbe in heissem Wasser lösliche Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_5N_2O_4 \cdot HSO_3$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	44.72	44.95	— pCt.
H	1.86	2.39	— »
N	8.69	—	9.04 »

Es liegt auf der Hand, dass sich durch Combination des einen oder anderen Monazins mit den verschiedenen Orthodiaminen oder deren Sulfosäuren eine grosse Zahl von gemischten Triazinen darstellen lässt.

Basel, Universitätslaboratorium.

223. Georg Wagner: Ueber die Oxydation der Olefine und der Alkohole der Allyalalkoholreihe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Warschau.]

(Eingegangen am 29. März.)

Die Spaltung der Olefine und der mit denselben correspondirenden Alkohole, bei der Oxydation, an der Stelle der doppelten Bindung wird allgemein für eine so abgemachte Thatsache angesehen, dass sie in Hand- und Lehrbüchern als Regel angeführt wird. In Wirklichkeit erweist sich aber diese Regel unhaltbar, denn aus Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium im Gange sind, geht hervor, dass bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat, in neutraler Lösung, aus den Olefinen — Glycole und aus den betreffenden Alkoholen — Glycerine als Hauptproducte entstehen. Die Ausbeute der mehrwerthigen Alkohole ist so beträchtlich und die Manipulationen, durch welche dieselben absolut rein gewonnen werden, sind so einfach, dass diese Reaction als Darstellungsmethode dienen kann. Sie wird in folgender Weise realisirt.

Das Oxydationsmittel wird in kleinen Portionen, unter fortwährendem tüchtigem Schütteln, zu dem in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoffe oder zu der wässerigen Lösung des betreffenden Alkohols hinzugegeben. Die Oxydation erfolgt im Anfange meist momentan, später etwas träger. Das Kaliumpermanganat wurde in den meisten Fällen in einprocentiger Lösung verwendet, jedoch wie spätere Versuche gezeigt haben, ist eine so starke Verdünnung nicht nothwendig und man kann weit concentrirtere Lösungen verwenden. Bei schwer löslichen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei Isodibutylen, ist dies sogar unbedingt nöthig. Die Reaction wurde unterbrochen, sobald vom Kaliumper-