

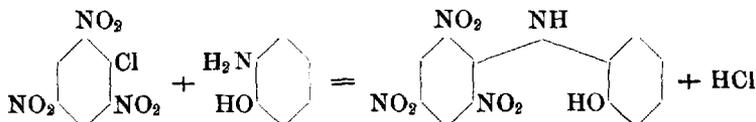
Von den bisher untersuchten Sulfurethanen zeigt demnach nur das *p*-Nitrophenylsulfurethan die Eigenthümlichkeit, das Schwefelatom gegen Sauerstoff auszuwechseln¹⁾; bei allen übrigen verläuft die Oxydation unter Wahrung des Schwefelgehalts.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

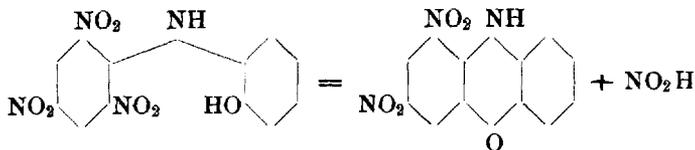
459. F. Kehrmann und J. Messinger: Ueber die Einwirkung von Picrylchlorid auf monoalkyirte Orthodiamine.

(Eingegangen am 7. October.)

Vor Kurzem haben wir²⁾ mitgetheilt, dass Picrylchlorid mit monoalkyirten Orthodiaminen ähnliche Umsetzungen eingeht, wie nach einer Beobachtung von G. S. Turpin³⁾ mit dem Orthoamidophenol. Turpin hat gefunden, dass das in erster Phase aus Picrylchlorid und *o*-Amidophenol entstehende Picrylamidophenol



sich so leicht nach folgender Gleichung:



¹⁾ Als Nebenreaction ist die Entschwefelung durch Kaliumferricyanid auch bei der Oxydation der Thiobenzanilids beobachtet, vgl. diese Berichte 19, 1069.

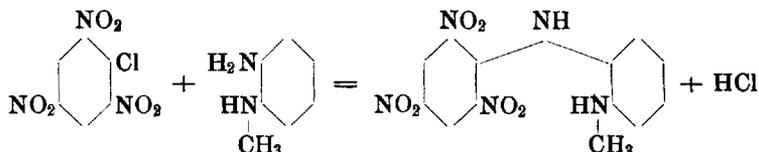
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 46, 566.

³⁾ Chem. Soc. 1891, 1, 714.

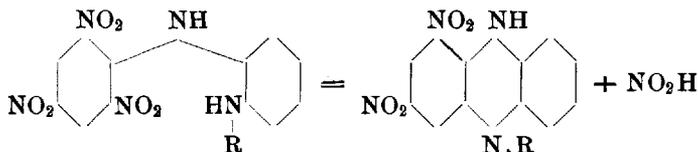
unter Abspaltung von Salpetersäure in Dinitrophenoxazin verwandelt, dass seine Reindarstellung nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen gelingt, wozu vor Allem niedrige Temperatur, sowie Abwesenheit von Wasser und alkalisch reagirenden Stoffen gehören.

Ähnliche Ringschliessungen unter Abspaltung einer Nitrogruppe in Gestalt von Salpetersäure sind bekanntlich in neuerer Zeit mehrfach beobachtet worden.

Die in erster Phase aus Picrylchlorid und monoalkylirten *o*-Diaminen entstehenden Picrylalkyl-*o*-diamine

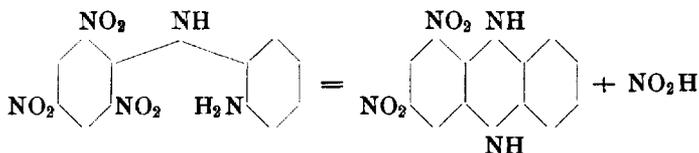


lassen sich zwar leicht isoliren, und sind weit beständiger wie Picryl-*o*-amidophenol. Da deren Untersuchung in anderer Richtung uns zunächst nicht interessirte, haben wir bisher nur ihre nach dem Schema



stattfindende Umwandlung in monoalkylirte Dihydrophenazine studirt.

Auch das mit *o*-Phenylendiamin und Picrylchlorid erhaltliche Picryl-*o*-phenylendiamin lässt sich, wenn auch ziemlich schwierig, entsprechend der Gleichung



in Dinitrodihydrophenazin verwandeln.

Zur Darstellung des Picrylmethyl-*o*-phenylendiamins löst man 1 Molekül Picrylchlorid in soviel Alkohol, dass es nach dem Abkühlen der Lösung nicht sogleich auskristallisirt, und giesst dasselbe langsam unter fleissigem Schütteln in eine mit 1 Molekül Natriumacetat versetzte Lösung von 1 Molekül Methyl-*o*-phenylendiamin in 50 procentigem Alkohol. Der sich sofort ausscheidende braunrothe, amorphe, klumpige Niederschlag wird durch Schütteln sandig krystallinisch. Man nimmt daher den Versuch zweckmässig in einer verschliessbaren Flasche vor und schüttelt nach dem Zusatz des Picryl-

chlorids längere Zeit kräftig um. Der abgesaugte und mit verdünntem Alkohol gewaschene dunkel-rothbraune Niederschlag ist fast reines Diphenylaminderivat. Um dasselbe in das

N-Methyl-dinitro-dihydrophenazin

zu verwandeln, suspendirt man 4 g zugleich mit 4 g Natriumacetat in 200 ccm Alkohol und erhitzt so lange zum Sieden, bis es ganz in Lösung gegangen ist, und die Quantität der sich ausscheidenden violetten Nadelchen des Phenazinkörpers sich nicht weiter vermehrt.

Die anfangs intensiv rothbraune Lösung entfärbt sich dabei in dem Maasse, wie die Umwandlung fortschreitet, da der neue Körper selbst in siedendem Alkohol nur spurenweise löslich ist. Nach längeren vergeblichen Versuchen fanden wir im Benzoësäureäthylester eine Substanz, welche hinreichende Mengen löst, um als Krystallisationsmittel dienen zu können. Zur Darstellung analysenreiner Substanz wurde die bei 130° gesättigte Lösung filtrirt, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, fein zerrieben, mit siedendem Alkohol ausgezogen und schliesslich bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O_4$.

Procente: N 19.58.

Gef. » » 20.03.

Das Dinitrodihydrodimethylphenazin bildet dunkelviolette schuppige Krystalle mit deutlichem Kupferglanz, welcher sich beim Zerreiben steigert. Es schmilzt bei 240° unter Zersetzung, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, etwas löslicher in siedendem Benzol, Chloroform, Aceton, Acetonitril, Essigäther, Amylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Benzoëäther. Die violette Lösung in Eisessig zersetzt sich beim Kochen unter Rothfärbung und Entwicklung von Stickoxyd. Die kalten Lösungen sind blauviolett, die heissen intensiv rothviolett gefärbt. Die olivengrüne Lösung in engl. Schwefelsäure wird durch Verdünnen zunächst braun, dann fällt der Körper unverändert in dunkelblauen Flocken aus. In Salzsäure unlöslich, in Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. in der Kälte ebenfalls unlöslich, beim Erwärmen oder auf Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine gelbe Lösung, woraus durch Ammoniak ein sich rasch in kupferglänzende Blättchen verwandelnder, dunkler, flockiger Niederschlag ausfällt. In kalter Lauge unlöslich, leicht löslich in kalter, alkoholischer Natronlauge mit tiefblauer Farbe, welche durch Kochen missfarbig wird.

N-Aethyldinitrodihydrophenazin

wurde genau so dargestellt, wie das niedere Homologe. Dasselbe zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und wurde ebenfalls aus

Benzoäther umkrystallisirt. Kupferglänzende Nadelchen; gleich sublimirtem Indigo und schmilzt bei 246° unter Aufblähen und Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_4$.

Procente: N 18.66.
Gef. » » 19.07.

N-Benzyl-dihydrodinitrophenazin,
aus Benzyl-*o*-phenylendiamin und Picrylchlorid, bildet aus siedendem Benzol violettmetallglänzende Tafelchen vom Schmp. 240° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich gut löslich in siedendem Benzol. Die Lösungen sind kalt rothviolett, heiss carminroth.

N-Phenyl-dihydrodinitrophenazin.

Das aus *o*-Amidodiphenylamin und Picrylchlorid erhaltene Picryl-derivat wird mit Alkohol und 1 Mol. Aetznatron auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Ausscheidung der violetten Nadelchen des Phenazin-derivates beendet ist. Dasselbe krystallisirt aus viel siedendem Toluol in violetten, kupferglänzenden Nadelchen und ist mit rothvioletter Farbe äusserst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es zersetzte sich unter Aufblähen bei 246°. Natürlich sind die Schmelzpunkte dieses und der vorhergehend beschriebenen Körper nicht als constant zu betrachten, da in allen Fällen unter starker Gasentwicklung Zersetzung eintritt, und man weiss, dass in solchen Fällen der Zersetzungspunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt.

Aachen und Cassel, im Juli 1893.

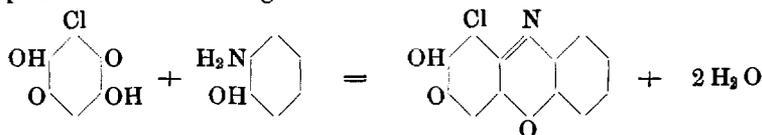
460. F. Kehrman und J. Messinger: Synthese von Oxazin-Derivaten durch Condensation von *o*-Amidophenol mit Oxychinonen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Oktober.)

Wir haben kürzlich beobachtet, dass sich *o*-Amidophenol ganz entsprechend den *o*-Diaminen¹⁾ mit manchen Oxychinonen zu Derivaten des Phenoxazins condensirt.

So verläuft die Reaction zwischen Orthoamidophenol und Monochlor-*p*-dioxychinon in angesauerter wässriger Lösung glatt, entsprechend der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte 23, 2446.