

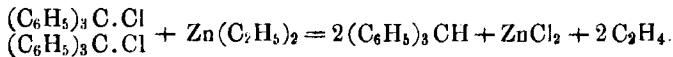
1. Mesodimethylanthracendihydrür,
  2. Dibenzyl,
  3. symm. Tetrphenyläthan;
- unter vermindertem Druck (50 mm):
4. asymm. Tetrphenyläthan (Schmp. 140—141°).

Letzteres ist bereits von Hanriot und Pierre durch Einwirkung von Triphenylmethankalium auf Benzylchlorid dargestellt worden. Ein Bromproduct konnte von ihm bei höherer Temperatur nicht erhalten werden. Der Verlauf aller der Synthesen unter gewöhnlichem Druck ist ein enorm wechselnder, selbst unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Druck, Licht etc.).

2. Bei der Destillation eines Gemenges von triphenylessigsaurem Calcium mit Ameisensaurem Calcium unter vermindertem Druck findet Kohlenoxydabspaltung statt, und es resultirt Triphenylmethan.

3. Es ist nicht möglich, durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Triphenylmethanbromid zu einem Homologen des benachbarten Triphenyläthans zu gelangen.

Die Reaction verläuft wie folgt:



Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der Darstellung des Triphenyläthans. Es erfolgt also eine Abspaltung von Aethylen.

Vorliegende, in Kürze mitgetheilte Arbeit wurde Anfang des Jahres 1902 beendet und war auf Veranlassung des nunmehr verstorbenen Hrn. Prof. J. Wislicenus unternommen worden.

## 92. F. Kehrman und A. Saager:

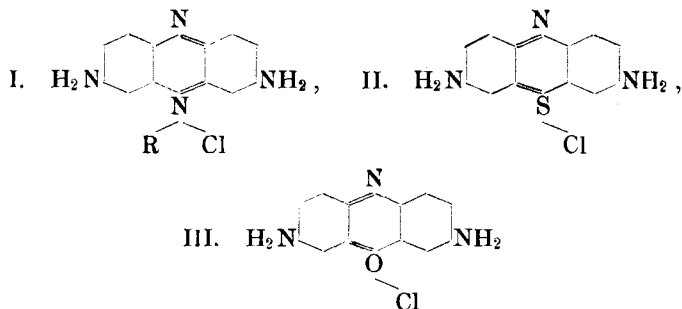
Ueber Nitroderivate des Phenoxazins und das Analogon des Lauth'schen Violets in der Oxazin-Reihe.

(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Der Entdecker des Phenoxazins, A. Bernthsen<sup>1)</sup>, hat bereits beobachtet, dass sich dieser Körper nitriren lässt, und dass durch Reduction des Nitro-Productes eine Leuko-Verbindung entsteht, welche zu einem violetten Farbstoff oxydirt werden kann. Eine eingehendere Untersuchung über den Verlauf dieser Reactionen und die Zusammensetzung der beobachteten Substanzen fehlte jedoch bis jetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 943 [1887].

Wir haben uns diesem Problem zugewandt in der Absicht, eine fühlbare Lücke auszufüllen, welche in der Reihe der Oxazin-Farbstoffe vorhanden war. Während nämlich im Phenosafranin (I) und im Thionin oder Lauth'schen Violet (II) die Prototypen der Safranine

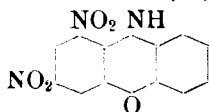


und der Methyleneblau-Reihe seit langem vorliegen, ist der entsprechende Oxazin-Farbstoff (III), welcher als das einfachste Capri-blau anzusehen ist, bis heute noch unbekannt

Mit Rücksicht auf das von Bernthsen<sup>1)</sup> studirte Verhalten des Thiodiphenylamins gegenüber Salpetersäure, welches leicht in das dem Thionin entsprechende Dinitro-Product verwandelt wird, war es wahrscheinlich, dass Phenoxazin sich ähnlich verhalten möchte. Wir überzeugten uns jedoch bald, dass die Einwirkung selbst sehr verdünnter Salpetersäure auf letzteren Körper äusserst heftig verläuft und unter Zerstörung eines grossen Theiles der Substanz in mangelhafter Ausbeute zu einem Tetranitrokörper führt. Derselbe entsteht weit glatter nach einem anderen, weiter unten beschriebenen Verfahren.

Das gesuchte Dinitro-Phenoxazin durch Nitriren von Phenoxazin in befriedigender Ausbeute zu erhalten, ist uns nicht gelungen, wohl aber entsteht sein Acetylderivat als Hauptproduct der Reaction, neben wenig Tetranitro-Phenoxazin, wenn Acetyl-Phenoxazin in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure behandelt wird. Durch Reduction und Oxydation stellten wir daraus ohne Schwierigkeit den gesuchten Farbstoff her.

Wir haben ferner zum Zwecke der Constitutionsbestimmung der durch Nitriren des Phenoxazins erhaltenen Substanzen das von Turpin<sup>2)</sup> beschriebene Dinitro-Phenoxazin (IV):



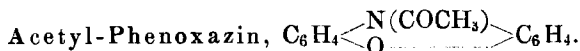
weiter nitriert und ein Tri- und Tetra-Nitroderivat erhalten. Letzteres

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 116.

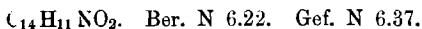
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, I, 714.

ist identisch mit dem aus Phenoxazin dargestellten. Endlich haben wir sämmtliche Nitrokörper reducirt, und die so entstandenen Leukokörper durch Oxydation in Farbstoffe verwandelt.

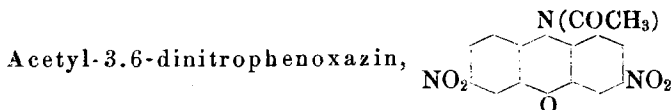
### Experimenteller Theil.



10 g Phenoxazin wurden mit 25–30 ccm Essigsäureanhydrid während 3 Stunden rückfliessend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die klare Lösung zu einem Krystallbrei farbloser Prismen, welche abgesaugt und mit etwas Essigsäureanhydrid gewaschen wurden. Das Filtrat wurde wiederholt eingeengt und lieferte noch einige kleinere Ausscheidungen. Zur Analyse wurden die Krystalle fein zerrieben und bei 100° getrocknet.



Acetylphenoxazin schmilzt bei 142°, ist in heissem Wasser wenig, in kaltem fast nicht löslich, ziemlich gut löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Die farblosen Lösungen fluoresciren nicht, Eisenchlorid wirkt nicht ein. Kalte englische Schwefelsäure löst langsam unter Verseifung und Oxydation mit violetter Farbe.



5 g Acetylphenoxazin wurden in 40 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, durch Einstellen in Eis auf Zimmertemperatur abgekühlt und unter Umrühren mit einer Lösung von 6 ccm reiner concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.46 in 8 ccm Eisessig rasch vermischt. Die sich alsbald orangegelb färbende Mischung blieb während zweimal 24 Stunden in Eis stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich eine beträchtliche Krystallisation orangerother Prismen ausgeschieden, welche abgesaugt und mit 50-procentiger Essigsäure gewaschen wurden. Die Mutterlauge wurde mit viel Wasser gefällt, der ausgeschiedene rothgelbe Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beide Ausscheidungen bestanden, wie die Untersuchung ergeben hat, aus den gleichen Substanzen, nämlich hauptsächlich aus dem Acetylderivat des Dinitrophenoxazins und aus wenig Tetranitrophenoxazin in verseiftem Zustande.

Die wässrig-essigsäure Mutterlauge war stark orangegelb gefärbt und schmeckte bitter; es gelang jedoch nicht, daraus etwas Krystallisiertes abzuschneiden.

Die Trennung der beiden Nitro-Producte gelang sehr gut durch Umkrystallisiren aus Benzol, welches das Tetranitroderivat schwer, das Acetyldinitroderivat sehr leicht löst. Die Lösung des Gemisches in viel Benzol schied zuerst reines Tetranitroderivat in Gestalt goldglänzender, flimmernder, granatrother Blättchen, und das Filtrat hiervon nach passendem Einengen kleine, aus hell braungelben Nadelchen bestehende Knöllchen des Dinitrokörpers aus. Letztere wurden durch nochmaliges Krystallisiren aus Benzol leicht rein erhalten. Sie schmolzen scharf bei  $192^{\circ}$  und wurden durch Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Lauge unter Verseifung mit malachitgrüner Farbe gelöst. Zur Analyse wurde das gepulverte Präparat bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

$C_{14}H_9N_3O_6$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.41.

### 3.6-Dinitro-phenoxazin.

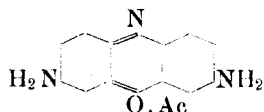
Fein zerriebenes Acetylderivat wurde in Portionen von je 1 g in 80 ccm Alkohol suspendirt, erwärmt und 5 ccm wässrige 10-procentige Natronlauge nebst soviel Wasser hinzugefügt, dass das Gesamtvolumen etwa 150 ccm betrug. Nachdem alles mit dunkelgrüner Farbe in Lösung gegangen war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Farbenumschlag nach roth versetzt, mit viel Wasser verdünnt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt.

So werden bis zolllange, haarfeine, dunkelrothe Nadeln mit grünlichem Reflex erhalten, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich etwas oberhalb  $200^{\circ}$  langsam zersetzen. In Wasser sind die Krystalle unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem und siedendem Alkohol, etwas besser in einem Gemisch von Alkohol und Benzol. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten siedender Eisessig, der ziemlich gut löst, während beim Erkalten fast alles auskrystallisirt. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche sich schnell verändert und auf Wasserzusatz über braun nach roth übergeht. Alkoholische Natronlauge löst mit schöner malachitgrüner Farbe; auf Zusatz von Wasser und wässriger Lauge krystallisirt die Natriumverbindung in goldschimmernden Nadelchen, welche schon durch Waschen mit wenig Wasser sämmtliches Natrium verlieren und Pseudomorphosen des Nitrokörpers zurücklassen.

Die Analyse des fein zerriebenen, bei  $100^{\circ}$  getrockneten Dinitrophenoxazins ergab:

$C_{12}H_7N_3O_5$ . Ber. C 52.75, H 2.59, N 15.38.  
Gef. » 52.24, » 2.97, » 15.21.

## 3.6 - Diamino-phenazoxonium - Salze,



Je 2 g fein zerriebenes Dinitrophenoxazin wurden mit 12 g krytallisirtem Zinnchlorür, 10 ccm rauchender und 10 ccm verdünnter Salzsäure, sowie 70 ccm Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Nach Zusatz von noch 30 ccm verdünnter Salzsäure zur fast farblosen Flüssigkeit wurde der Alkohol weggekocht und abgekühlt. wobei sich der grösste Theil des Leukokörpers als Zinn-Doppelsalz ausschied, welches abgesaugt und mit starker Salzsäure abgewaschen wurde. Das stark eingeeengte Filtrat schied innerhalb 24 Stunden noch eine geringe Krystallisation desselben Salzes aus, welches mit der Hauptfraction vereinigt wurde.

Das so dargestellte Zinntetrachlorid-Doppelsalz des 3.6-Diaminophenoxazins bildet in Wasser sehr leicht lösliche, farblose Nadeln, welche in trockenem Zustande ziemlich haltbar sind, sich aber in wässriger Lösung an der Luft schnell oxydiren. Zur Darstellung des Farbstoffs wurde es in 500 ccm Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat von Schwefelzinn wurde durch Hindurchsagen von Luft vom gelösten Schwefelwasserstoff befreit, mit Ammoniak nahezu neutralisirt, mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt, auf 70° erwärmt und Luft hindurchgesaugt. Die Lösung färbte sich bald violett und schied grüne Nadeln eines chinhydronartigen Zwischenproductes aus, welches durch wiederholtes Anwärmen und fortgesetztes Luftdurchleiten schliesslich vollständig wieder in Lösung ging, welche Letztere eine intensive, rothviolette Farbe und ausserordentlich starke, feurigrothe Fluorescenz annahm. Nach beendeter Oxydation wurde mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert und zur fast zum Sieden gebrachten Farbstofflösung 30 ccm gesättigter, klar filtrirter Kochsalzlösung gegossen. Nach 12-stündigem Stehen wurden die langen, grünen Nadeln des Chlorids abgesaugt, in der eben hinreichenden Menge Wasser siedend gelöst, filtrirt und noch heiss mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt. Man erhielt so das Chlorid des Farbstoffs ganz rein in Gestalt bald broncefarbener, bald metallgrüner, verfilzter, langer Nadeln.

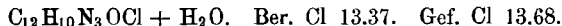
Zur Gewinnung der geringen, in den Mutterlaugen des Chlorids verbliebenen Farbstoffmengen eignet sich das sehr schwer lösliche Nitrat, welches auf Zusatz von etwas Salpeterlösung in kleinen broncefarbenen Nadelchen ausfällt.

Das Chlorid löst sich in reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit rothvioletter Farbe, ebenso in Alkohol. Beide Lösungen fluoresciren ausserordentlich stark, besonders die alkoholische,

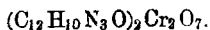
welche, bis zur Farblosigkeit mit dem Lösungsmittel verdünnt, noch intensiv roth fluorescirt. Natronlauge fällt aus der wässrigen Lösung die Base in rothbraunen Flocken, welche von Benzol mit gelber Farbe aufgenommen werden, Carbonate erzeugen dagegen keine Veränderung, da das Carbonat des Farbstoffs in Wasser leicht löslich ist. Tannirte Baumwolle und Filtrirpapier werden veilchenblau angefärbt. Die Nuance ist bedeutend röther als die durch Lauthsches Violett erzeugte. Englische Schwefelsäure löst mit veilchenblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz fuchsinroth wird, ohne dass Fluorescenz auftritt. Letztere, zugleich mit der violetten Lösungsfarbe, kommt erst nach dem Neutralisiren der Schwefelsäure mit Ammoniak oder Carbonaten wieder zum Vorschein.

Durch Behandeln der schwach sauren Farbstofflösung mit 1 Mol.-Gew. Nitrit entsteht ein gelbrothes Diazoderivat, welches durch Verköchen mit Alkohol einen gelbrothen, schwach fluorescirenden Farbstoff liefert. Dieser ist ohne Zweifel das dem Aposafrafin entsprechende Monaminophenazonium und wird durch Anilin sofort in einen grünblauen Farbstoff verwandelt. Eine eingehendere Untersuchung dieses interessanten Productes steht noch aus.

Das bei 100° getrocknete Chlorid enthält noch ein Molekül Krystallwasser.

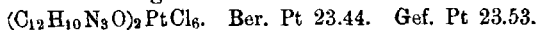


Das Bichromat wird aus der warmen wässrigen Lösung des Chlorids durch Natriumbichromatlösung in braunvioletten Flocken gefällt, welche sich unter der Flüssigkeit schnell in bronceglänzende Nadelchen verwandeln. Es wurde abgesaugt, zuerst mit chromathaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und zur Analyse bei 115° getrocknet. Das Filtrat wurde zur Chlorbestimmung benutzt.

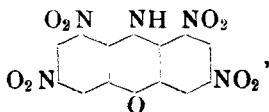


Ber. C 45.00, H 3.13, N 13.12, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.75,  
Gef. » 45.33, 45.24, » 3.59, 3.36, » 12.90, » 23.49, 23.29.

Das Platindoppelsalz wurde durch Fällen mit Kaliumplatinchloridlösung aus der wässrigen Lösung des Chlorids in Gestalt kleiner, metallgrüner, in Wasser etwas löslicher Nadelchen erhalten und zur Analyse bei 115—120° getrocknet.



### 1.3.6.8-Tetranitro-phenoxazin,



scheidet sich, wie bereits erwähnt, zuerst aus, wenn das rohe Nitrierungsproduct des Acetylphenoxazins aus Benzol umkrystallisirt wird. Man erhält so aus 5 g Acetylphenoxazin etwa 1 g davon. In belie-

bigen Mengen kann man den Körper darstellen, wenn man je 20 g des Condensationsproductes aus Pikrylchlorid und *o*-Aminophenol, welches von Turpin<sup>1)</sup> als 1,3-Dinitrophenoxazin erkannt wurde, mit 160 ccm Eisessig und 50 ccm reiner, concentrirter Salpetersäure unter Eiskühlung vermischt und das Ganze so lange in Eis stehen lässt, bis sich das intermediär als chocoladenbraunes Pulver ausgeschiedene Trinitrophenoxazin (siehe weiter unten) in glänzende, rothe Krystallkörner umgewandelt hat. Man fällt dann mit viel Wasser, saugt ab, wäscht aus und krystallisirt aus Eisessig oder Benzol um. Dasselbe Tetranitroderivat entsteht endlich auch aus dem 3,6-Dinitrophenoxazin bei der gleichen Behandlungsweise in guter Ausbeute. Aus heissem Benzol erhält man die bereits beschriebenen Blättchen, aus kaltem dagegen Nadeln, welche Krystallbenzol enthalten und beim Liegen an der Luft verwittern, aus heissem Eisessig dicke, luftbeständige, metallgrün glänzende, dunkelrothe Tafeln, in der Kälte dagegen heller rothe, an der Luft verwitternde Prismen, welche Krystallessigsäure enthalten. In Wasser ist der Körper unlöslich, in heisser, stark verdünnter Lauge mit kornblumenblauer Farbe löslich. Man erhält das Natriumsalz in Gestalt langer, grüner, messingglänzender Nadeln, wenn man 1 g des Nitrokörpers in 80 ccm Alkohol suspendirt und unter Erwärmen mit etwas verdünnter, wässriger Natronlauge versetzt. Die entstandene, schön blaue Lösung vermischt man mit 250 ccm heissem Wasser und lässt langsam abkühlen, wobei die Natriumverbindung auskrystallisirt. Zur Analyse wurden die Krystalle abgesaugt, auf dem Thonteller möglichst von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Durch viel Wasser wird das Salz vollkommen zerlegt, ebenso durch verdünnte Salzsäure.

$C_{12}H_4N_5O_9Na$ . Ber. Na 5.97. Gef. Na 6.40.

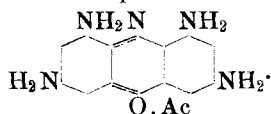
Die Analyse des bei 100° getrockneten Nitrokörpers ergab die nachstehenden Resultate:

$C_{12}H_5N_5O_9$ . Ber. C 39.67, H 1.38, N 19.28.

Gef. » 40.14, » 1.71, » 19.16.

Der Körper beginnt sich bei 210° zu zersetzen und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

#### 1.3.6.8 - Tetraamino-phenazoxonium - Salze,



Das Chlorid dieses rothvioletten Farbstoffs wurde genau wie das weiter vorn beschriebene Diaminophenazoxoniumchlorid durch Re-

<sup>1)</sup> l. c.

duction des Tetranitrokörpers mit Zinnchlorür und Oxydation der erhaltenen Tetraaminophenoxazinchlorhydrats mit Luftsauerstoff erhalten. Es bildet ein aus kleinen Krystallen bestehendes, metallisch grünes Pulver, welches sich in Wasser und Alkohol leicht mit violetter Farbe löst. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Die bräunlich-blutrote Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser dichroitisch, und zwar in dünnen Schichten bei durchfallendem Licht olivengrün, in dicken Schichten purpurroth; gleichzeitig tritt starke, rothe Fluorescenz auf. Verdünnt man weiter mit Wasser, so erreicht man einen Punkt, wo die Fluorescenz verschwindet und die Lösung fuchsinroth wird. Die violette Farbe des einsäurigen Salzes erscheint erst bei sehr starkem Verdünnen oder durch Neutralisiren der Lösung.

Natronlauge fällt die Base in schwarzbraunen Flocken, Carbonate verändern dagegen nicht. Tannirte Baumwolle wird wie durch Mauvein angefärbt.

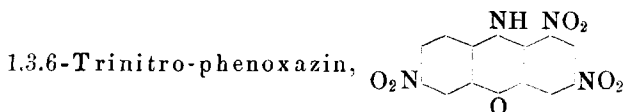
Zur Analyse wurde das Chlorid bei 100° getrocknet, im Wasser gelöst, und mit Kaliumbichromat das Bichromat des Farbstoffes gefällt. Dieses Letztere wurde bei 115—120° getrocknet und analysirt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

$C_{12}H_{12}N_5OCl$ . Ber. Cl 12.79. Gef. Cl 12.67.

Das Bichromat bildet ein in Wasser fast unlösliches, violettes nach dem Trocknen metallgrün glänzendes, krystallinisches Pulver.

$(C_{12}H_{12}N_5O)_2Cr_2O_7$ . Ber. C 41.14, H 3.43, N 20.00,  $Cr_2O_3$  21.99.

Gef. » 40.71, » 3.59, » 19.73, » 21.30.



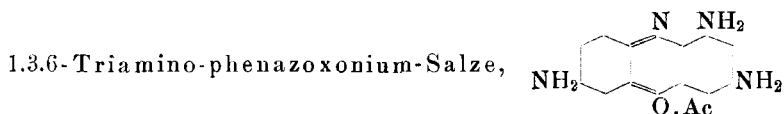
20 g 1.3-Dinitrophenoxazin wurden in 160 ccm Eisessig suspendirt, auf 0° abgekühlt und mit 50 ccm concentrirter Salpetersäure unter Umrühren versetzt. Unter deutlicher Wärmeentwicklung verwandelte sich der Dinitrokörper in ein chokoladebraunes feines Pulver. Nach 10—15 Minuten ist die Reaction beendet. Man saugte sofort ab und wusch mit Eisessig. Im Filtrat schieden sich gleich darauf Krystalle des Tetranitrokörpers aus. Zur Reinigung wurde der Trinitrokörper aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt. Man erhielt sammetartig glänzende, concentrisch angeordnete Nadeln, welche an der Luft unter Verlust von Krystallessigsäure roth wurden, und luftbeständige metallgrüne Flitter. Beide Sorten von Krystallen sind, abgesehen vom Gehalt an Essigsäure, identisch. Zur Analyse wurde der Körper zerrieben und bei 110° getrocknet

$C_{12}H_6N_4O_7$ . Ber. C 45.86, H 1.91, N 17.61.

Gef. » 46.13, » 2.33, » 17.62.



In Wasser ist der Körper unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich gut in siedendem Eisessig. Die Lösungen sind dunkelbraunroth gefärbt. Mit Aetznatron entsteht eine blaue Natrium-Verbindung. Die dunkelrothe Lösung in engl. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz gelb.



Das Chlorhydrat des Triaminophenoxazins erhält man leicht aus dem Trinitrokörper durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in gleicher Weise, wie die beiden weiter vorn beschriebenen Chlorhydrate. Es bildet farblose Nadelbüschel oder warzenförmig angeordnete Kryställchen. Die Verwandlung in den zugehörigen Farbstoff geschieht am einfachsten durch Zusatz einer klar filtrirten Eisenchloridlösung zu seiner wässrigen Lösung. Das Chlorid des Farbstoffes fällt vollständig als rothbraunes Pulver aus, wird abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und durch Zusatz von etwas Salzsäure wieder abgeschieden. So dargestellt, bildet das Chlorid ein grünschwarzes Krystallpulver, welches sich in Wasser leicht mit fast fuchsinothrer Farbe löst. Die Lösung fluorescirt nicht. Die Färbung auf tannirter Baumwolle ist ein ziemlich klares Violetthroth.

Englische Schwefelsäure löst mit orange gelber Farbe. Durch Verdünnen mit wenig Wasser wird die Lösung dichroitisch und zwar im durchfallenden Licht in dünner Schicht olivengrün, in dicker Schicht fuchsinoth; gleichzeitig erscheint starke rothe Fluorescenz. Die Erscheinung bleibt bis zu sehr starker Verdünnung unverändert bestehen und verschwindet erst vollkommen durch Neutralisiren, wobei die fuchsinothre Farbe der Lösung des einsäurigen Salzes wieder zum Vorschein kommt. Die Chlor-Bestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

$C_{12}H_{11}N_4OCl$ . Ber. Cl 13.52. Gef. Cl 13.47.

Das Bichromat ist ein braunvioletter, flockiger Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist. Zur Analyse wurde es bei 110—120° getrocknet.

$(C_{12}H_{11}N_4O)_2Cr_2O_7$ . Ber. C 42.99, H 3.28, N 16.72,  $Cr_2O_7$  22.69.  
Gef. » 43.84, » 3.47, » 16.70, » 22.59.

#### Constitution der Nitro-Phenoxazine.

Die Constitution der im Vorhergehenden beschriebenen Substanzen ergibt sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit aus folgenden Unterlegungen:

I. Trinitro- und Tetranitro-Phenoxazin enthalten je zwei Nitro-Gruppen in den Stellen 1 und 3, da sie aus dem 1.3-Dinitro-Derivat durch Nitriren entstehen.

II. Das mit dem bisher allein bekannten 1.3-Dinitrophenoxazin isomere neue Dinitro-Derivat muss jedenfalls eine Nitro-Gruppe in 1 oder in 3 enthalten, da es durch Weiter-Nitriren dieselben Nitrokörper liefert wie sein Isomeres. Für die Stellung beider Nitro-Gruppen in 3 und 6 spricht die Thatsache, das der durch Reduction und Oxydation daraus erhaltene Oxazin-Farbstoff stark fluorescirt und auch im Uebrigen die größte Aehnlichkeit mit dem Lauth'schen Violet zeigt. In Uebereinstimmung damit entsteht durch Diazotiren und Verkochen der schwach sauren Lösung des Farbstoffes eine Substanz in allerdings mangelhafter Ausbeute, welche die Reactionen des Resorufamins zeigt.

III. Setzen wir für den neuen Dinitrokörper die Stellung 3.6 als bewiesen voraus, so folgt für den Trinitrokörper eindeutig die Constitution 1.3.6, da er einerseits aus dem Dinitrokörper-1.3, andererseits aus dem neuen Isomeren-3.6 durch weiteres Nitriren entsteht.

IV. Für den Tetranitrokörper sind hierdurch ebenfalls die Stellen 1.3.6 festgelegt. Für die Stellung der vierten Nitro-Gruppe in 8 spricht bisher nur die Wahrscheinlichkeit symmetrischer Substitution, der directe Beweis bleibt noch zu liefern.

V. Aus der Constitution der Nitrokörper ergiebt sich ohne Weiteres diejenige der zugehörigen Farbstoffe.

Es wird beabsichtigt, die Arbeit fortzusetzen und den Versuch zu machen, den dem Aposafrafin entsprechenden Oxazin-Farbstoff in grösseren, zur Untersuchung ausreichenden Mengen darzustellen.

Genf, April 1902. Universitätslaboratorium.

### 93. F. Mahla: Ueber das aus Citronellaldoxim entstehende Umlagerungsproduct und seine Verwandlungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. Januar 1903.)

Vor längerer Zeit veröffentlichten Tiemann und Krüger in diesen Berichten<sup>1)</sup> eine Notiz über die Bildung zweier sauerstoffhaltiger Basen, welche sie aus Citronellaldoxim durch Behandeln mit Schwefelsäure erhalten hatten. Sie bezeichneten dieselben mit den Namen Amino-4-menthon und Amino-4-menthol, fügten aber zugleich bei, dass die von ihnen angeführten Formeln und deshalb auch die Namen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 926 [1896].