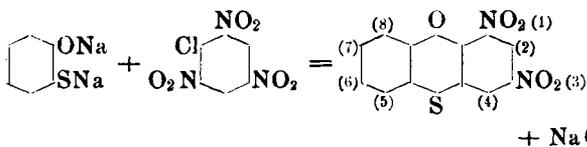


## 246. F. Mauthner: Zur Kenntniss der Phenoxthine.

(Eingegangen am 22. März 1905.)

Die Art der Einwirkung von Pikrylchlorid auf *o*-Amidophenol ist zuerst von G. S. Turpin<sup>1)</sup> festgestellt worden, indem derselbe zeigte, dass hierbei unter Abspaltung von Salzsäure und salpetriger Säure Dinitrophenoxazin entsteht. Des weiteren erhielt F. Kehrman<sup>2)</sup> aus *o*-Amidothiophenol und Pikrylchlorid das Dinitrothiodiphenylamin, und H. W. Hillyer<sup>3)</sup> stellte aus Pikrylchlorid und Brenzcatechinnatrium den ersten Vertreter der Phenoxzone, das 1.3-Dinitrophenoxozon, dar.

Da vor kurzem Monothiobrenzcatechin<sup>4)</sup> ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, schien es mir von Interesse, das Verhalten desselben gegen Pikrylchlorid zu studiren. Die Condensation der äquimolekularen Mengen der beiden Componenten vollzieht sich mit Leichtigkeit in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von zwei Mol.-Gew. Alkali und führt zum Dinitroderivat eines neuen Verbindungstypus tricyclischer Ringsysteme:

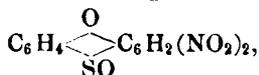


für welches ich den Namen »Phenoxthin« vorschlage.

Bisher wurde das Verhalten des 1.3-Dinitrophenoxthins gegen Reductions- und Oxydations-Mittel untersucht, und ich gebe hier die diesbezüglichen Resultate.

Durch energische Reduction wird das orangerothe 1.3-Dinitrophenoxthin in normaler Weise in das entsprechende farblose Diamidophenoxthin übergeführt, welches als ein *m*-Diamin durch eine Reihe von Derivaten im experimentellen Theile näher charakterisirt ist.

Als erste Oxydationsstufe, welche sich mit verdünnter Salpetersäure festhalten liess, erscheint das gelbe 1.3-Dinitrophenoxthin-oxyd:



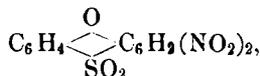
welches seinerseits durch Reduction in das obige Diamidophenoxthin übergeht.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 59, 714 [1891].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2605 [1899].

<sup>3)</sup> Journ. Am. chem. Soc. 23, 125; 26, 361.

<sup>4)</sup> Friedlaender und Mauthner, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Ind. 3, 333 [1904].

Führt man hingegen die Oxydation des Dinitrophenoxthins mit Chromsäure in Eisessig aus, so liefert es ein schwach gelb gefärbtes 1.3-Dinitrophenoxthin-dioxyd:



das zum farblosen 1.3-Diamidophenoxthin-dioxyd reducirt werden kann.

### Experimenteller Theil.

#### 1.3-Dinitro-phenoxthin.

Um die Isolirung des freien Monothiobrenzcatechins zu umgehen, wird zweckmässig als Ausgangsmaterial das sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnende Mononatriumsalz des *o*-Dioxydiphenyldisulfids verwendet, welches man nach der Reduction mit Natriumamalgam wie folgt mit Pikrylchlorid condensirt: 2 g Mononatriumsalz des *o*-Dioxydiphenyldisulfids werden in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit einem grossen Ueberschuss (20 g) von Natriumamalgam (8-proc.) unter Erwärmen am Wasserbade reducirt (ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden). Hierauf neutralisirt man die vom Quecksilber abgessene abgekühlte Lösung mit concentrirter Salzsäure (3–5 ccm), setzt 100 ccm Alkohol (95-proc.) hinzu und dann eine Lösung von 3.6 g Pikrylchlorid in 80 ccm Alkohol. Unter kräftigem Schütteln fügt man rasch 0.8 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Alkohol hinzu, wobei das Condensationsproduct mit orangerother Farbe ausfällt. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man schliesslich am Wasserbade 2 Stunden lang bei 70–75°. Der nach dem Erkalten abgesaugte Niederschlag wird nach öfterem Auswaschen mit siedendem Wasser und Alkohol aus Aceton umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 3.4 g. Orangerothe, schöne Blättchen, die bei 187° schmelzen.

0.1620 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.2948 g CO<sub>2</sub>, 0.0317 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 771 mm). — 0.1440 g Sbst.: 0.1166 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 49.65, H 2.06, N 9.64, S 11.03.

Gef. » 49.63, » 2.17, » 9.65, » 11.14.

Der Körper ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht dagegen in Benzol, Eisessig und Aceton. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit rother Farbe löslich, auf Wasserzusatz fällt er unverändert aus. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht aus der Verbindung ein alkalilöslicher Körper, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

#### 1.3-Diamido-phenoxthin.

Behufs Darstellung des Diamidophenoxthins reducirt man am besten das Dinitrophenoxthin mit Zinn und Salzsäure. 4 g reines

Dinitrophenoxthin wurden mit 30 ccm concentrirter Salzsäure übergossen, mit 7 g Zinn versetzt und am Wasserbade erwärmt. Nach ca. 1½ Stunden ist die Flüssigkeit entfärbt, worauf man mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, filtrirt, unter Eiskühlung mit Natronlauge alkalisch macht und öfters mit Aether ausschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdestilliren die Base als farblose krystallinische Masse. Ausbeute 2.7 g. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet diese farblose Nadeln vom Schmp. 158°.

0.1658 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3805 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1610 g Sbst.: 16.7 ccm N (19°, 774 mm). — 0.1978 g Sbst.: 0.2014 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 62.60, H 4.34, N 12.17, S 13.91.  
Gef. » 62.55, » 4.27, » 12.14, » 14.01.

Die Verbindung ist sehr wenig in Benzol, gut in Eisessig, Alkohol und Aether löslich. Englische Schwefelsäure löst sie farblos auf.

Die salzsaure Lösung der Base wird durch Nitrit in einen dem Bismarckbraun sehr ähnlichen Farbstoff verwandelt. Das Sulfat kann durch Versetzen einer Aether-Alkohol-Lösung des Diamins mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen farblosen Nadeln erhalten werden und zeigt die folgende Zusammensetzung:

0.1955 g Sbst.: 0.2801 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. S 19.51. Gef. S 19.48.

Erhitzt man 1.7 g Diamidophenoxthin, in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 3.4 g Essigsäure-Anhydrid 1 Stunde lang am Rückflusskühler, so lassen sich aus der Lösung durch Ausgießen auf Eis 1.5 g 1.3-Diacetyldiamidophenoxthin gewinnen. Dasselbe bildet nach der Krystallisation aus Alkohol farblose, bei 224–225° schmelzende Nadeln. Dieselben lösen sich in der Siedehitze schwer in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig und werden von Benzol bei gewöhnlicher Temperatur schwer aufgenommen.

0.1680 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.3774 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1804 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 765 mm). — 0.1944 g Sbst.: 0.1456 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 61.14, H 4.45, N 8.91, S 10.19.  
Gef. » 61.25, » 4.65, » 8.87, » 10.29.

Das 1.3-Dibenzoyldiamidophenoxthin wird zweckmässig durch Schütteln eines Gemisches von 2 g Diamidophenoxthin mit 5 g Benzoylchlorid und ca. 60 ccm 10-proc. Natronlauge dargestellt. Das anfangs ölige Benzoylderivat erstarrt bald zu kleinen Klümpchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aethylbenzoat oder Nitrobenzol bei 257° schmelzen. Ausbeute 2.6 g.

0.1600 g Sbst. (bei 135° getrocknet): 0.4176 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1769 g Sbst.: 9.9 ccm N (18°, 754 mm). — 0.2304 g Sbst.: 0.1188 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 71.23, H 4.10, N 6.25, S 7.30.  
Gef. » 71.12, » 4.20, » 6.41, » 7.10.

In Eisessig, Anisol, Nitrobenzol und Aethylbenzoat in der Siedehitze löslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich.

### 1.3-Dinitrophenoxthin-oxyd.

Am besten lässt sich die Oxydation des Dinitrophenoxthins analog der von F. Krafft<sup>1)</sup> ausgeführten Ueberführung des Thianthrens in Thianthrendisulfoxyd mittelst verdünnter Salpetersäure bewerkstelligen: 1 g Dinitrophenoxthin wird in einem Rundkolben mit angeschmolzenem Rückflusskühler mit 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 eine Stunde lang erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei gelb und wird noch warm über ein Asbestfilter filtrirt, wobei nur sehr wenig Unverändertes zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das 1.3-Dinitrophenoxthin-oxyd krystallinisch aus. Ausbeute 0.8 g. Nach öfterem Waschen mit Wasser wird es aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet so gelbe Nadeln, die bei 202—203° schmelzen.

0.1410 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.2434 g CO<sub>2</sub>, 0.0258 g H<sub>2</sub>O. — 0.1745 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1870 g Sbst.: 0.1428 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. C 47.05, H 1.96, N 9.15, S 10.45.

Gef. » 47.06, » 2.03, » 9.39, » 10.49.

Leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, schwer in Benzol und Aceton. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blutrother Farbe aufgenommen. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wird es in das vorher beschriebene 1.3-Diamidophenoxthin vom Schmp. 158° übergeführt.

### 1.3-Dinitrophenoxthin-dioxyd.

Wenn man 4 g Dinitrophenoxthin in 200 ccm Eisessig löst und 4.8 g Chromsäure in 20 ccm 80-procentiger Essigsäure nach und nach hinzufügt, so ist die Oxydation nach 2-stündigem Kochen am Rückflusskühler beendet. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich das 1.3-Dinitrophenoxthin-dioxyd in Blättchen aus. Ausbeute 3.8 g. Durch Fällen der Oxydationsflüssigkeit mit Wasser konnten noch 0.2 g gewonnen werden. Das aus Benzol und Ligroin nochmals umkrystallisirte Product bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 256.5—257° schmelzen.

0.1511 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.2471 g CO<sub>2</sub>, 0.0272 g H<sub>2</sub>O. — 0.1674 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 760 mm). — 0.2018 g Sbst.: 0.1462 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 44.72, H 1.86, N 8.69, S 9.93.

Gef. » 44.59, » 2.00, » 8.77, » 9.96.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 435 [1896].

Das 1.3-Dinitrophenoxthin-dioxyd ist schwer löslich in Chloroform, leicht in heissem Eisessig und Benzol.

### 1.3-Diamidophenoxthin-dioxyd.

Vorstehende Verbindung entsteht aus dem Dinitrophenoxthin-dioxyd durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure.

4 g reines, feinst gepulvertes Dinitrophenoxthin-dioxyd wurden in eine Reductionsflüssigkeit von 15 g Zinnchlorür in 37 g concentrirter Salzsäure auf einmal eingetragen und eine Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt, wobei sich das sehr schwer lösliche Zinndoppelsalz fast vollständig ausscheidet. Man löst dasselbe durch Hinzufügen von 300 ccm siedendem Wasser und filtrirt von ganz wenig unverändertem Ausgangsmaterial ab. Die durch Uebersättigen der Lösung mit verdünnter Natronlauge ausfallende Base (2.8 g) wird aus einem Gemisch von Xylol und Petroläther umkrystallisirt. Farblose Nadeln vom Schmp. 228°.

0.1654 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3281 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.1648 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 54.27, H 3.81, N 10.68, S 12.22.

Gef. » 54.03, » 4.01, » 10.51, » 12.24.

Die Base ist in Aether unlöslich, schwer in Benzol, leicht in Alkohol, Xylol und Eisessig in der Wärme.

Ich gedenke, die Untersuchung fortzusetzen und auf die Muttersubstanz dieses neuen Heteroringes auszudehnen.

Berlin, I. chemisches Institut der Universität.

### 247. Hartwig Franzen: Ueber die Reduction von Oximen und Hydrazone mit Zinkstaub und Eisessig.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. März 1905.)

Reducirt man das Benzalphenylhydrazon mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung, so erhält man nicht, wie a priori zu erwarten ist, Anilin und Benzylamin

$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + 2 H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ,  
sondern ein Gemenge von Anilin, Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak; bei der Reduction des *p*-Isopropylbenzalphenylhydrazins entstehen Anilin, *p*-Isopropylbenzylanilin, *p*-Isopropylbenzylamin, Di-*p*-Isopropylbenzylamin und Ammoniak. Ein ähnliches Gemenge von Basen entsteht bei der Reduction der Hydrazone