

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 CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.1648 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₃N₂S. 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.

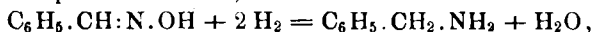
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(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

sec. Hydrazine. Es wurden erhalten aus Benzylidendiphenylhydrazin: Diphenylamin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak aus Benzylidenbenzylphenylhydrazin: Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak. Auf eine Beschreibung der Trennung der einzelnen Basen und auf theoretische Erörterungen soll an dieser Stelle verzichtet werden. Unterwirft man Oxime aromatischer Aldehyde in derselben Weise der Reduction, so erhält man auch hier nicht die zu erwartenden primären Amine,



sondern ein Gemisch von primären und secundären Aminen, z. B. aus Benzaldoxim Benzylamin und Dibenzylamin. Bei der Reduction der meisten Oxime ist zwar das Hauptproduct das primäre Amin, bei anderen erhält man jedoch fast ausschliesslich secundäres Amin z. B. beim Anisaldoxim. Ein Erklärungsversuch dieses eigenthümlichen Verhaltens von Oximen und Hydrazonen bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig soll an anderer Stelle folgen.

Reduction von Benzaldoxim.

50 g Benzaldoxim wurden in siedender alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Zinkstaub und Eisessig reducirt. Nach dem Abblasen des Alkohols und Essigesters wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Die mit Salzsäure angesäuerten Destillate wurden nach dem Einengen wiederum alkalisch gemacht, die abgeschiedenen Basen mit Aether aufgenommen und in die ätherische Lösung so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis kein kohlen-saures Benzylamin mehr ausfiel. Das Carbonat wurde in das Hydrochlorid verwandelt und als solches zur Wägung gebracht. Die ätherische Lösung des Dibenzylamins wurde eingedampft und diese Base ebenfalls als Hydrochlorid gewogen.

Es wurden erhalten:

43 g salzsaures Benzylamin, 12 g salzsaures Dibenzylamin.

Analyse des salzsauren Dibenzylamins.

0.2089 g Subst.: 11.1 ccm N (17°, 760 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NCl}$. Ber. N 6.01. Gef. N 6.19.

Reduction von *o*-Chlor-benzaldoxim.

25 g *o*-Chlorbenzaldoxim wurden mit 30 g Zinkstaub und 50 ccm Eisessig in 200 ccm siedendem 95-proc. Alkohol reducirt. Der überschüssige Alkohol und der Essigester wurden mit Wasserdampf abgeblasen, die Reaktionsmasse mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war und dann ausgeäthert. In die noch feuchte ätherische Lösung wurde Kohlendioxyd eingeleitet, bis kein Carbonat mehr ausfiel. Das Carbonat wurde abgesaugt, mit

Aether nachgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft. Erhalten 19 g salzsaures *o*-Chlor-benzylamin. Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und ebenfalls zur Trockne gebracht; erhalten 3 g salzsaures Di-*o*-chlorbenzylamin.

19 g salzsaures *o*-Chlorbenzylamin = 66.36 pCt. der Theorie
 3 g » Di-*o*-chlorbenzylamin = 12.34 pCt. » »
 Gesamtausbeute 78.70 pCt.

o-Chlor-benzylamin, Cl. C₆H₄.CH₂.NH₂.

Salzsaures *o*-Chlorbenzylamin wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt, das Oel mit Aether aufgenommen, der Aether verdampft und das rückständige Oel im Vacuum destillirt. Schwach gelb gefärbtes Oel vom Sdp. 103—104° (uncorr.) bei 11 mm Druck; zieht begierig Kohlendioxyd aus der Luft an, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Hydrochlorid. Durch Umkrystallisiren des weiter oben erwähnten rohen Salzes aus Alkohol. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Wasser. Farblose Blättchen, die bei 215—216° schmelzen.

0.1836 g Sbst.: 12.9 ccm N (22°, 756 mm)

C₇H₉NCl₂. Ber. N 7.89. Gef. N 7.92.

Pikrat scheidet sich aus beim Zusammenmischen der heissen alkoholischen Lösungen der beiden Componenten. Breite, gelbe Nadeln, die bei 217° unter Zersetzung und vorherigem Sintern schmelzen.

0.1598 g Sbst.: 22 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₁H₁₁O₇N₄Cl. Ber. N 15.15. Gef. N 15.48.

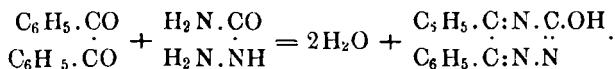
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

248. Heinrich Biltz:

Ueber Diphenyl-oxy-triazin und Diphenyl-dihydro-oxy-triazin..

(Eingegangen am 31. März 1905.)

Das 1.2-Diphenyloxytriazin wurde von Thiele¹⁾ bei der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf Benzil in alkoholischer Lösung gewonnen:



Dabei entsteht aber stets in nicht unbeträchtlicher Menge ein Nebenproduct, das sich später als Benzildisemicarbazon erwiesen hat.

¹⁾ J. Thiele und O. Stange, Ann. d. Chem. 283, 6 [1895].