

fand bei der Einwirkung von Wasser auf Flintglas Überzüge von wasserhaltigem Bleisilicat.

Der von mir beschriebene »Rückgang der Alkalität« bei der Verwitterung ergänzt und bestätigt die Beobachtungen von Kohlrausch. Nähere Versuche führten zu der Erkenntnis, daß die Zersetzung von Flintglas (und anderen schweren Glasarten) durch Wasser stufenweise erfolgt, indem an der Berührungszone zunächst eine alkalische Lösung entsteht, welche neben Kieselsäure auch Bleioxyd (Baryt usw.) enthält. Die schon im Glase anzunehmenden Alkali-Salze der hypothetischen komplexen Bleioxyd-Kieselsäure sind bei Gegenwart von Wasser aber unbeständig und werden langsam unter kolloidaler Abscheidung des sauren Anteiles, nämlich der bleioxydhaltigen Kieselsäure, hydrolytisch gespalten.

Der Umfang, in welchem sich ein solches wechselseitiges Lösen und Niederschlagen an der Bildung der wasserhaltigen Mittelschicht beteiligt, ist bei den einzelnen Glasarten wahrscheinlich sehr verschieden; man darf aber annehmen, daß die Erscheinung bei keinem technischen Glase gänzlich fehlt.

Charlottenburg, 24. Juni 1910.

335. Ilie J. Pisovschi:

Über 1.2-Dimethoxy-phenanthrophenazin.

(Eingegangen am 29. Juni 1910.)

Die nachstehenden Versuche bezweckten die Darstellung eines in 1.2-Stellung des Benzolkerns hydroxylierten Phenanthrophenazins, dessen färberische Eigenschaften im Hinblick auf die Liebermann-v. Kostaneckische Theorie der Beizfärberei ich kennen zu lernen wünschte.

Die Synthese des 1.2-Dioxy-phenanthrophenazins ist mir bisher zwar nicht geglückt, doch möchte ich über die bei diesen Versuchen eingeschlagenen Wege und die erhaltenen Substanzen hier kurz berichten.

Für die Darstellung eines in 1- und 2-Stellung substituierten Phenanthrophenazins mußte zuerst ein 1.2-Dioxy-3.4-phenylendiamin hergestellt werden. Aus diesem sollte sich bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon die erwünschte Verbindung ergeben.

Als Ausgangsmaterial für das 1.2-Dioxy-3.4-phenylendiamin wurde das Vanillin benutzt.

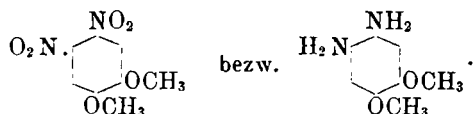
Vanillin wurde zuerst nach einem von Pschorr und Sumuleanu¹⁾ ausgearbeiteten, von mir etwas modifizierten Verfahren in

¹⁾ Diese Berichte 32, 3405 [1899].

Acetvanillin umgewandelt. Durch Nitrieren von Acetvanillin erhielten Pschorr und Sumuleanu das (*v*)-*o*-Nitro-acetvanillin; dieses wurde durch Natronlauge entacetyliert und das erhaltene (*v*)-*o*-Nitrovanillin mittels Dimethylsulfat und Natronlauge in (*v*)-*o*-Nitro-veratrumsäurealdehyd übergeführt. Der Nitro-veratrumsäurealdehyd wurde in Aceton gelöst und mit Kaliumpermanganat zu der entsprechenden (*v*)-*o*-Nitro-veratrumsäure oxydiert. Diese wurde dann mittels Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung in das entsprechende Chlorid und dieses durch Ammoniak in (*v*)-*o*-Nitro-veratrumsäure-amid übergeführt.

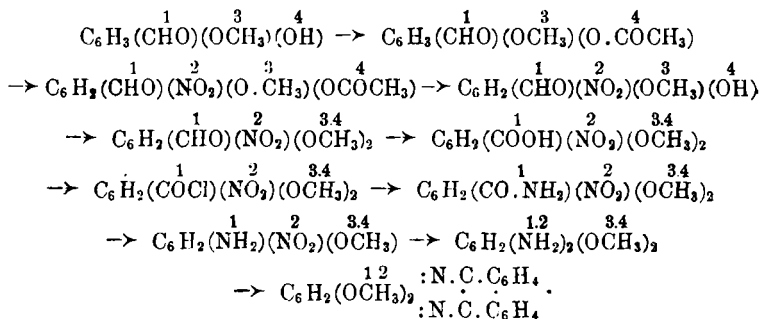
Das (*v*)-*o*-Nitroveratrumsäure-amid wurde dann der Hofmannschen Reaktion unterworfen; es entstand so das (*v*)-*o*-Nitro-aminoveratrol. Hieraus entstand durch Reduktion mit Eisen in saurer Lösung das gewünschte (*v*)-*o*-Diamino-veratrol.

Das so erhaltene Veratrylendiamin erwies sich in seinen Eigenschaften als verschieden von dem von Moureu¹⁾ durch Reduktion von Dinitroveratrol erhaltenen *o*-Veratrylendiamin. Hieraus folgt für das Dinitroveratrol bezw. Veratrylendiamin von Moureu die symmetrische Konstitutionsformel:



Das (*v*)-*o*-Diaminoveratrol wurde mit Phenanthrenchinon zu dem 1.2-Dimethoxy-phenanthrophenazin kondensiert. Durch Verseifung der Methoxygruppen das gesuchte Dioxy-phenanthrophenazin zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen, da die Substanz sich hierbei weitgehend zersetzt.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht des angewandten Weges bei der Synthese des 1.2-Dimethoxy-phenanthrophenazins.



¹⁾ Compt. rend. 125, 32 [1897]; Bull. soc. chim. 17, 816 [1897].

Experimentelles.

Acetvanillin, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O.CO.CH_3)$.

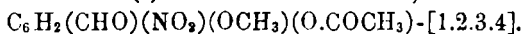
Anstatt wie Pschorr und Sumuleanu¹⁾ angegeben haben, Vanillin in berechneter Menge Normalkalilauge zu lösen und mit der ätherischen Lösung von wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid durchzuschütteln, dann das ausgeschiedene Acetvanillin mit Äther zu extrahieren und letzteren zu verdampfen, wurde folgendes einfachere Verfahren benutzt.

67 g Vanillin wurden in berechneter Menge Normalkalilauge gelöst und mit 51 g Essigsäureanhydrid portionsweise versetzt. Die gebildete Acetylverbindung scheidet sich als reichlicher weißer Niederschlag aus. Dieser wurde filtriert, gut getrocknet und direkt weiter für die Nitrierung benutzt. — Aus der Mutterlauge wurde durch Einengen und Erkaltenlassen noch ein Teil Acetylverbindung gewonnen. Das Eindampfen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe des ausgeschiedenen Acetvanillins, in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Bromwasser versetzt, noch keine rote Färbung oder einen Niederschlag gibt. Es wurde nämlich die Beobachtung gemacht, daß Vanillin in wäßriger oder verdünnter essigsaurer Lösung mit Bromwasser je nach der Konzentration eine rote Färbung oder einen Niederschlag gibt. Diese Reaktion geben die Acet- und Methylverbindungen des Vanillins nicht. Ausbeute 83 g.

0.2103 g Subst.: 0.4765 g CO_2 , 0.1017 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.80, » 5.37.

v-(*o*)-Nitro-acetvanillin,

Diese Verbindung wurde nach den Vorschriften von Pschorr und Sumuleanu dargestellt mit dem Unterschied, daß statt 4 Gewichtsteilen rauchender Salpetersäure nur 2½ Teile angewandt wurden. Die Temperatur wurde am besten zwischen 0—15° gehalten.

Der Farbenwechsel von weiß zu gelb, den Pschorr und Sumuleanu beim *o*-Nitroacetvanillin beobachtet haben, wurde bei einem reinen Produkt nicht beobachtet. Nachdem die Substanz fünf Monate lang im Präparatenrohr gelegen hatte, fand ich sie noch immer farblos.

0.2016 g Sbst.: 0.3705 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1893 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{10}H_9O_6N$. Ber. C 50.21, H 3.77, [N] 5.86.

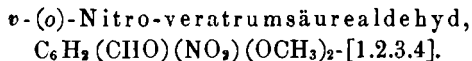
Gef. » 50.13, » 4.01, » 5.61.

v-(*o*)-Nitro-vanillin, $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(OH)-[1.2.3.4]$.

Durch Auflösen in Normalnatrolauge und vorsichtiges Ausfällen mit Salzsäure wurde das *v*-(*o*)-Nitro-acetvanillin in *v*-(*o*)-Nitrovanillin übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3407 [1899].

In seinen Eigenschaften stimmt das *v*-(*o*)-Nitro-vanillin mit dem von Pschorr und Sumuleanu¹⁾ dargestellten vollständig überein.



Es gelang mir, die Darstellung dieses Körpers einfacher zu gestalten, als Pschorr und Sumuleanu angegeben haben²⁾. Anstatt Jodmethyl wurde unter Benutzung der von Ullmann und Wenner³⁾ herstammenden Methode Dimethylsulfat angewandt.

Für 1 Mol. *v*-(*o*)-Nitro-vanillin wurden 1 Mol. Ätznatron (15 %) und 1.7 Mol. Dimethylsulfat angewandt. Es wurde erst kalt geschüttelt; die Lösung erwärmt sich, und der gebildete Nitro-veratrumsäure-aldehyd scheidet sich als farbloses Öl aus. Man setzt eventuell Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde. Beim starken Abkühlen und Schütteln krystallisiert das Öl in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 85 g. Die Substanz ist vollständig rein und kann ohne weiteres für die folgenden Versuche angewandt werden.

Für diese Substanz geben Pschorr und Sumuleanu⁴⁾ den Schmp. 55—56°. Ich fand den Schmelzpunkt bei 63°, ebenso schmilzt der von Hayduck⁵⁾ dargestellte *o*-Nitroprotocatechualdehyd-dimethyläther.

0.2122 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 768 mm).

C₉H₉O₅N. Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 50.93, » 4.30, » 6.45.

v-(*o*)-Nitro-veratrumsäure, C₆H₃(COOH)(NO₂)(OCH₃)₂-[1.2.3.4].

1 Teil *v*-(*o*)-Nitro-veratrumsäure-aldehyd wurde in der zur Lösung nötigen Menge Aceton gelöst und bei Wasserbadtemperatur unter Umrühren eine Lösung von 3¹/₂ Teilen Kaliumpermanganat in 25—30 Teilen Wasser zugesetzt. Die Permanganatlösung entfärbt sich anfangs sofort, später langsamer. Nachdem der ausgeschiedene Braunstein sich abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, filtrierte man und engt das Filtrat auf ein geringes Volumen ein.

Aus der konzentrierten Lösung fällt Salzsäure die gebildete *v*-(*o*)-Nitro-veratrumsäure in farblosen Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 203° zeigen. Die Säure ist sehr schwer lös-

¹⁾ Diese Berichte **32**, 3407 [1899].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte **33**, 2476 [1900]. Ann. d. Chem. **327**, 104 [1903]; **340**, 204 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 1816 [1900]. ⁵⁾ Diese Berichte **36**, 2932 [1903].

lich in Wasser. 1 g Substanz braucht 250 g kochendes Wasser zum Lösen; beim Erkalten (bei 16°) scheiden sich 0.75 g wieder aus.

0.2009 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 754 mm).

C₉H₉O₆N. Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.

Gef. » 47.49, » 4.19, » 6.01.

v-(*o*)-Nitro-veratroyl-chlorid,

C₆H₂(COCl)(NO₂)(OCH₃)₂-[1.2.3.4].

33 g Nitro-veratrumssäure wurden in 150 g Schwefelkohlenstoff suspendiert und mit 31 g nichtgepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Die Reaktion beginnt bald und macht sich durch Entwickeln von Salzsäureströmen bemerkbar. Man erwärmt die Lösung noch eine Stunde auf dem Wasserbade und läßt sie freiwillig verdunsten; es bleibt dann ein aus feinen, weißen Nadeln bestehender Niederschlag zurück. Dieser wurde aus Toluol in weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 73° erhalten.

Das *v*-(*o*)-Nitroveratroylchlorid ist fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Toluol, Xylol. Es wird von Wasser leicht angegriffen.

Zur Analyse wurde das Chlorid nach der Hans Meyer'schen Methode¹⁾ mit Sodalösung zersetzt, mit Salpetersäure angesäuert, die ausgeschiedene Nitroveratrumssäure abfiltriert, bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzt, einige Tropfen neutrales Kaliumchromat zugesetzt und die Flüssigkeit mit ⁿ/₁₀-Silbernitratlösung titriert.

0.3778 g Sbst. verbrauchten 15.08 ccm ⁿ/₁₀-n. Silbernitratlösung.

C₉H₈O₅NCl. Ber. Cl 14.28. Gef. Cl 14.16.

v-(*o*)-Nitro-veratrumssäure-amid,

C₆H₂(CONH₂)(NO₂)(OCH₃)₂-[1.2.3.4].

Die bei der Reaktion erhaltene Schwefelkohlenstofflösung des Nitroveratroylchlorids wurde direkt in 300 ccm Amoniak (20 %) langsam unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Die Umsetzung zwischen Säurechlorid und Ammoniak verläuft augenblicklich; das gebildete Säureamid scheidet sich als voluminöser, weißer Niederschlag quantitativ aus. Man filtriert, wäscht mit Wasser aus, trocknet auf Tontellern; so ist der Körper fertig für die weitere Verarbeitung.

Das *v*-(*o*)-Nitroveratrumssäure-amid ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, fast unlöslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Toluol, Xylol. Aus Toluol umkrystallisiert, bildet das *v*-(*o*)-Nitro-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 22, 109, 415 [1901]

veratrumsäureamid farblose lange Nadeln, aus Wasser trimetrische Tafeln, die den Schmp. 172° zeigen.

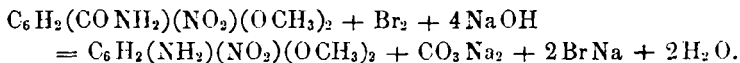
Das *v*-(*o*)-Nitro-veratrumsäure-amid ist sehr beständig gegen Verseifungsmittel; selbst alkoholisches Kali blieb erfolglos.

0.2204 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.1979 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 762 mm).

C₉H₁₀O₅N₂. Ber. C 47.75, H 4.48, N 12.39.
Gef. » 47.67, » 4.60, » 12.41.

v-(*o*)-Nitro-amino-veratrol, C₆H₂(NH₂)(NO₂)(OCH₃)₂-[1.2.3.4].

Zur Überführung des Nitroveratrumsäureamids in Nitroaminoveratrol ist es vorteilhaft, auf ein Teil Säureamid genau zwei Teile Brom anzuwenden:



Das Amid benutzt man in feuchtem Zustande, wie man es nach den obigen Angaben erhält; man preßt es nur aus und bestimmt in einer Probe den Trockengehalt an Amid. Vorher getrocknetes Amid muß mit der Natronlauge gut durchgerieben werden.

27 g Säureamid werden mit 450 ccm 15-prozentiger Natronlauge gut verrieben und in dieses Gemisch eine Suspension von 19,2 g Brom in 300 ccm Wasser portionsweise zugesetzt. Man steigert die Temperatur auf 40° und filtriert von etwas ungelöstem Säureamid (1,2 g) ab. Das Filtrat wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gehalten. Die Flüssigkeit geht durch gelb, orange in blutrot über, wobei sich rote, ölige Tropfen ausscheiden.

Man läßt erkalten, rührt, bis sich das Amid krystallinisch ausscheidet und neutralisiert mit Essigsäure. Das so erhaltene *v*-(*o*)-Nitroaminoveratrol ist vollständig rein. Ausbeute 20 g.

Das *v*-(*o*)-Nitro-amino-veratrol krystallisiert aus verdünntem Alkohol in roten, bei 74° schmelzenden lanzettförmigen Nadeln. Die Krystalle zeigen grünen Dichroismus. Schwer löslich in Ligroin und Petroleumäther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mehr in heißem, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2123 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.1015 g H₂O. — 0.2008 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 760 mm).

C₈H₁₀O₄N₂. Ber. C 48.46, H 5.09, N 14.14.
Gef. » 48.40, » 5.31, » 14.02.

v-(*o*)-Diamino-veratrol, C₆H₂(NH₂)₂(OCH₃)₂-[1.2.3.4].

Zur Darstellung der Base wurden in einer Eisenschale 300 ccm Essigsäure (1 : 9) mit 25 g Eisen versetzt, zum Kochen erhitzt und in dies Gemisch portionsweise unter Umrühren 20 g *v*-(*o*)-Nitroaminoveratrol eingetragen. Die Flüssigkeit wird bis zur vollständigen Ent-

färbung erhitzt, das Eisen mit überschüssiger Soda ausgefällt und heiß abfiltriert. Aus der erkalteten Lösung setzt sich die Base in atlasglänzenden, silberweißen Blättern ab, welche, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 97° zeigen. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann man eine weitere Portion der Base erhalten. Ausbeute 13 g.

Das *v*-(*o*)-Diaminoveratrol ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, dagegen schwer in Äther und fast unlöslich in Ligroin. Die reine Base ist sehr beständig. Während das symmetrische Veratrylendiamin von Moureu¹⁾ eine sehr empfindliche Base ist, zeigt meine Verbindung diese Eigenschaft in weit geringerem Maße.

Moureu gibt in seiner Abhandlung an, daß die freie Base an der Luft in wenigen Stunden violett wird; meine Base dagegen zeigt nach mehr als 5 Monaten nur einen schwach violetten Reflex. Alle Lösungen des *v*-(*o*)-Diaminoveratrols verändern sich an der Luft und nehmen eine braunrote Farbe an.

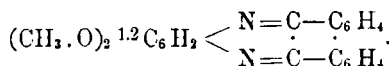
Die halogenwasserstoffsauren Salze sind in trockenem Zustande farblose Nadeln, in Wasser mit kirschroter bis rotvioletter Farbe löslich.

0.2003 g Sbst.: 0.4187 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.1853 g Sbst.: 27.6 ccm N (21°, 764 mm).

C₈H₁₂O₂N₂. Ber. C 57.14, H 7.14, N 16.67.

Gef. » 57.01, » 7.31, » 16.79.

1.2-Dimethoxy-phenanthro-phenazin,



10.8 g Phenanthrenchinon wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und in die heiße Lösung eine Lösung von 8.72 g *v*-(*o*)-Diaminoveratrol in 50 ccm Alkohol eingetragen. Bald erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem aus feinen gelben verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag, der, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 174—175° zeigte. Die Substanz ist löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, schwer in Alkohol. Die verdünnten Lösungen zeigen eine grüne Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blauviolett. Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure gibt die Verbindung fleischrotgefärbte Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Das jodwasserstoffsaurer Salz ist braunschwarz und ebenfalls durch Wasser zersetzbar. Die saure alkoholische Lösung der Base gibt mit Zinkstaub gekocht eine rotviolette Lösung, die wahrscheinlich die Dihydrobase enthält; nach dem

¹⁾ Compt. rend. **125**, 32 [1897]. Bull. soc. chim. **17**, 816 [1897].

Filtrieren vom Zinkstaub oxydiert sich die Lösung wieder, und das regenerierte Azin scheidet sich in gelben Flocken wieder aus.

0.2120 g Sbst.: 0.6172 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 744 mm).

C₂₂H₁₆O₂N₂. Ber. C 77.65, H 4.71, N 8.23.

Gef. • 77.60, • 4.91, • 8.34.

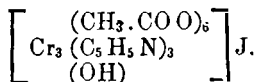
Mülhausen 1909 und Genf 1910.

336. R. Weinland und E. Gußmann: Über eine Acetato-Pyridin-Eisenbase und über ein sehr basisches, pyridinhaltiges Ferriacetat.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Wie wir vor kurzem mitteilten¹⁾, haben wir Pyridin in die Hexaacetato-trichrombase einzuführen vermocht. Man erhält das Acetat der neuen, 3 Mol. Pyridin enthaltenden Base direkt durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des Biacetates der Hexaacetato-trichrombase mit überschüssigem Pyridin. Die neue Base zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit zahlreicher Salze aus. Charakteristisch ist z. B. das graugrüne Jodid, dem folgende Formel zukommt:



Wir haben nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf das Acetat der der genannten Chromibase analogen Hexaacetato-triferribase²⁾ Acetate pyridinhaltiger Acetato-ferribasen entstehen. Von diesen haben wir bis jetzt braungelbe Salze einer Base isolieren können, in welcher nicht, entsprechend der pyridinhaltigen Chrombase, der Hexaacetato-triferrikomplex erhalten geblieben ist, sondern welche, wie die Zusammensetzung der von uns dargestellten Salze zeigt, im Kation 2 Atome Eisen und 2 Mol. Pyridin enthält. Die Anzahl der zum Kation zu rechnenden Essigsäurereste haben wir noch nicht mit voller Sicherheit feststellen können. Von den bis jetzt von uns dargestellten Salzen enthält das Acetat 5 Essigsäurereste im ganzen, das Jodid und das Permanganat weisen

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 167 [1910].

²⁾ Diese Berichte **42**, 3888 [1909].