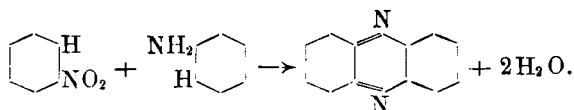


344. A. Wohl und M. Lange: Über Amido-phenazine.

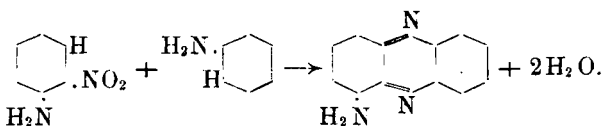
[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

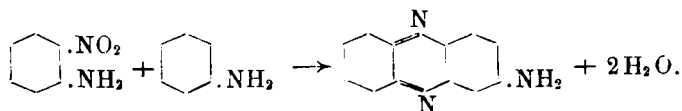
Vor einigen Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Aue die Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrotoluol auf Anilin bezw. Naphthylamin bei Gegenwart von Alkali näher untersucht. Es wurden dabei neben Phenazinoxiden Phenazine erhalten im Sinne der Gleichung:



Es lag nun nahe, mittels dieser Reaktion unter Ersatz des Nitrobenzols durch *o*-Nitranilin zu bisher unbekanntem Amidophenazinen zu gelangen, welche die Amidogruppe in α -Stellung zum Phenazin-Stickstoff enthalten:



Alkali als Kondensationsmittel war von vornherein ausgeschlossen, da *o*-Nitranilin für sich schon bei gelinder Wärme davon zersetzt wird. Arbeitet man jedoch unter Bedingungen, bei denen die Reaktionsmasse sauer bleibt, so entstehen in der Tat mit *o*-Nitranilin Amidophenazine, allerdings nicht die erwarteten α -, sondern die bereits bekannten β -Amidoverbindungen. Es reagiert also hier nicht die NH_2 -Gruppe des Anilins, sondern die des *o*-Nitranilins:



Daß hierbei Anilin mit der 4-Stellung in Bindung tritt, wird durch den Umstand bestätigt, daß die Kondensation ausbleibt, wenn die *p*-Stellung besetzt ist, wie z. B. beim *p*-Toluidin.

Am besten gelingt die Darstellung von Phenazinen aus Anilin oder α -Naphthylamin. Bei Anwendung von substituierten Anilinen (Diäthylanilin) oder von Homologen (*o*-Toluidin) oder von Phenol tritt nur noch in weitaus geringerem Maße Phenazinbildung ein. Namentlich bei den Phenolen scheint die Reaktion wesentlich anders zu

verlaufen. Wendet man statt Anilin Formanilid an, so erhält man unter Abspaltung der Formylgruppe Amidophenazin.

Amidophenazin.

1.4 g *o*-Nitranilin und 1.3 g salzsaures Anilin werden im Reagenzglas zusammengeschmolzen und in die etwas abgekühlte Schmelze 4.2 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird die Masse im Ölbad auf 180—185° unter Umrühren erhitzt. Nach ca. 5 Minuten tritt lebhafte Reaktion ein unter Entweichen von Wasser und Nitranilindämpfen; die Schmelze wird dann dickflüssig. Nach 1/2-stündigem Erhitzen läßt man erkalten, erwärmt mit 20 ccm Wasser und verreibt die Schmelze mit 15 ccm Natronlauge. Dabei tritt Ammoniakgeruch auf. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, wobei das Zink größtenteils ins Filtrat geht, und nach dem Trocknen im Vakuum sublimiert. Es destilliert zunächst etwas Nitranilin und dann etwa 0.5 g Amidophenazin in den bekannten roten Nadeln vom Schmp. 283° uncorr. (286 1/2—287° korr.). Extraktion der Schmelze mit Alkohol und Sublimation des Extraktückstandes gibt die gleiche Ausbeute. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmilzt das Produkt konstant, aber unscharf bei 288° (korr.), es sintert schon bei 281°.

0.1004 g Sbst.: 18.6 ccm N (17.5°, 767 mm).

C₁₂H₉N₃. Ber. N 21.58. Gef. N 21.71

o-Nitranilin mit Formanilid.

12.1 g Formanilid + 14 g *o*-Nitranilin werden im Rundkolben (250) im Ölbad auf 190° (innen) erhitzt und dazu im Laufe von 1 1/2 Stunden unter Rühren 41 g gepulvertes Chlorzink zugefügt. Durch zeitweiliges Herausnehmen des Kolbens aus dem Ölbad wurde eine zu stürmische Reaktion verhindert. Nachdem alles Chlorzink eingetragen war, wurde noch 1/2 Stunde bei 190° gehalten. Dann wurde die Schmelze mit 50 ccm Wasser erwärmt, nach dem Erkalten mit 120 ccm konzentrierter Natronlauge verrieben, abgesaugt und mit etwas Lauge nachgewaschen. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert und der Extraktückstand im Vakuum sublimiert. So wurden 3 g zum Teil sehr gut ausgebildete, glänzende, rote Nadeln erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol bei 286° und nach dem zweiten Umkrystallisieren bei 288° (korr.) schmolzen; das Sintern begann im ersten Fall schon bei 260°, im zweiten Fall bei 275°.

0.1387 g Sbst.: 25.6 ccm N (19.2°, 761 mm).

C₁₂H₉N₃. Ber. N 21.58. Gef. N 21.32.

Da in der Literatur der Schmelzpunkt des Amidophenazins zu 274° angegeben ist, wurde Amidophenazin durch Oxydation von Diamidodiphenylamin (aus 1.2.4-Chlordinitrobenzol + Anilin und nachfolgende Reduktion mit Eisen und Salzsäure) mittels Bleioxyd¹⁾ dargestellt und nach der Originalvorschrift 2-mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dieses Produkt zeigte genau denselben Zersetzungspunkt, wie das aus Nitranilin und Anilin dargestellte. Nochmals aus Xylol umkrystallisiert, blieb die Substanz unverändert. Eine Mischprobe verhielt sich ebenso.

Amido-naphthophenazin.

1.4 g o-Nitranilin + 1.4 g Naphthylamin + 4.1 g Chlorzink werden wie vorher gemischt und auf 150° erhitzt. Nach ca. 4—5 Minuten tritt Reaktion ein; die Temperatur steigt bis auf 180° und wird noch 30 Minuten dabei gehalten. Die Schmelze liefert, wie beim Amidophenazin behandelt, ca. 0.5 g Sublimat, das unscharf bei ca. 293° schmilzt. Aus Xylol krystallisiert das Produkt in gelbbraunen, glänzenden Prismen, die bei ca. 294° unter Zersetzung schmelzen.

345. A. Wohl und R. Maag: Darstellung der Brenztraubensäure.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1910.)

Bei rascher Destillation der Weinsäure für sich entsteht zwar ein hoher Prozentsatz an flüchtigen Säuren (als Brenztraubensäure berechnet über 70% der Theorie), aber es überwiegen Essigsäure und andere Umsetzungsprodukte, so daß an reiner Brenztraubensäure nur sehr geringe Mengen erhalten werden. Emil Erlenmeyer²⁾, der den Zusatz von Bisulfat bei der Weinsäuredestillation vorgeschlagen hat, gibt eine Ausbeute von 50—60% der Theorie an Brenztraubensäure vom Sdp. 165—170° an, hat aber die Art des Arbeitens nicht näher beschrieben. Döbner³⁾, der diese Lücke ausfüllte, schreibt 4—5-stündige Destillation aus dem Ölbad unter 220° und in einem sehr geräumigen Kolben vor und verzeichnet eine regelmäßige Ausbeute von 50% der Theorie, Simon⁴⁾ erhält 60% der Theorie, braucht aber auch sehr große Destillierkolben und innigste Mischung der feinst gepulverten Materialien. E. Fischers Anleitung zur Darstellung organischer Präparate schließt sich Döbners Vorschrift an, gibt aber nur eine Ausbeute von

¹⁾ Diese Berichte **3**, 127 [1870]; **28**, 2969 [1895]; **29**, 1875 [1896].

²⁾ Diese Berichte **14**, 32 [1881].

³⁾ Ann. d. Chem. **242**, 269.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] **13**, 335.