

489. F. Kehrmann und Archibald A. Neil¹⁾: **Synthese in der Gruppe der Azoxine.**

(Eingegangen am 12. November 1914.)



Nachdem A. Bernthsen²⁾ das Phenazoxin durch Erhitzen von *o*-Amino-phenol und Brenzcatechin im Bombenrohr auf 260—280° während 40 Stunden erhalten hatte, war eine synthetische Methode von anscheinend allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung von Homologen und Analogon dieses wichtigen Körpers gegeben. Wir haben diese vor mehreren Jahren auf das 2.3-Dioxy-naphthalin³⁾ übertragen und dabei einige interessante Erfahrungen gemacht, welche wir in den folgenden Zeilen mitteilen möchten.

In einem weiten Reagensrohr, welches mit dreifach durchbohrtem Stopfen verschlossen ist, dessen eine Bohrung ein Thermometer, dessen beide andren ein Zu- resp. Ableitungsrohr für Gas tragen, wurde ein inniges Gemisch gleicher Moleküle der Komponenten (*o*-Amino-phenol in geringem Überschuß) im CO₂-Strom erhitzt.

Sobald das Gemenge bei etwa 100° zu schmelzen anfängt, beobachtet man die Bildung von Wassertröpfchen; zwischen 140 und 150° entwickelt sich dann reichlich Wasserdampf. Nach einiger Zeit beginnt bei dieser Temperatur die Abscheidung von Krystallen in der Flüssigkeit und wenn man die Temperatur langsam auf 160—170° steigert, wird schließlich alles fest. Es zeigte sich indessen später, daß man auf 200° erhitzen muß, um eine gute Ausbeute von Azoxin-Derivat zu erhalten. Nachdem der Inhalt des Reagensglases im CO₂-Strom erkaltet war, wurde er zerrieben und so oft wiederholt mit nicht zu großen Mengen schwach salzsaurem Wasser ausgekocht, als die filtrierten Auszüge noch lange farblose nadelförmige Krystalle während des Erkaltes ausschieden. Von ihnen ist weiter unten die Rede. Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde getrocknet, zuerst mit einer ungenügenden Menge eines Gemisches von 2 Tln. Benzol und 1 Tl. Alkohol ausgekocht, welcher einen als Nebenprodukt in

¹⁾ Vergl. A. A. Neil, Recherches dans la serie des azoxines. Thèse, Genève 1906. Hinderberger Frères.

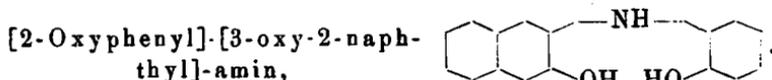
²⁾ A. Bernthsen, B. 20, 942 [1887].

³⁾ P. Friedlaender und S. v. Zakrzewski, B. 27, 762 [1894].

geringer Menge gebildeten, blauen Farbstoff entfernt, und dann mit dem gleichen Lösungsmittel völlig in Lösung gebracht. Aus dieser schieden sich nach passender Konzentration während des Erkaltes silberglänzende Blätter oder Täfelchen aus, welche sich durch Umkrystallisieren leicht völlig farblos erhalten ließen und bei 302° schmolzen. Ihre Analyse ergab das Vorliegen von Benzo-phen-azoxin. Bei 110° getrocknet:

$C_{16}H_{11}NO$. Ber. C 82.40, H 4.72, N 6.01.
Gef. » 82.71, » 5.09, » 6.13.

In Wasser unlöslich, löst sich der Körper ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Lösungen sind farblos und fluorescieren deutlich blauviolett. In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit fuchsinroter Farbe. Wasser fällt dann unverändertes Produkt. Erhitzt man die rote Lösung, so wird sie blauviolett, indem sich SO_2 entwickelt.



Dieses bereits erwähnte Nebenprodukt, welches aus den heißen, wäßrig salzsauren Auszügen während des Erkaltes in farblosen Nadeln krystallisiert, entsteht in um so erheblicherer Menge, je niedriger die Temperatur während der Schmelzoperation gehalten wird. Da es sich in der sauren Lösung in Berührung mit Luft rasch verändert, so muß es sofort abfiltriert werden. Durch Umkrystallisieren aus Benzol läßt es sich reinigen und schmilzt dann bei 155—156°. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

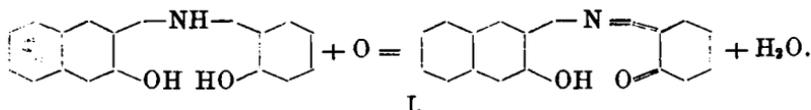
$C_{16}H_{13}NO_2$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.58.
Gef. » 76.22, » 5.38, » 5.57.

In kaltem Wasser sehr wenig, bedeutend mehr in siedendem löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

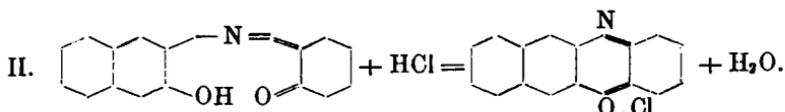
In kalter konzentrierter Schwefelsäure zunächst farblos löslich; durch Erhitzen entsteht dieselbe blaue Farbe, welche auch Benzo-phenazoxin unter diesen Umständen gibt. Daß diese Substanz als Zwischenprodukt bei der Azoxin-Bildung aufzufassen ist, geht daraus hervor, daß sie sich in dieses unter Abspaltung von Wasser verwandelt, wenn man sie während einiger Zeit auf über 200° erhitzt. Sie verwandelt sich aber ferner noch auf andre Weise in Benzophenazoxin, nämlich, wenn man ihre mit Salzsäure versetzte, wäßrige Lösung einige Zeit der Luft aussetzt. Die Lösung färbt sich hierbei rosa, wird milchig getrübt und scheidet Blättchen des Azoxin-Derivats

aus. Der Vorgang ist merkwürdigerweise an die Gegenwart von freier Mineralsäure und Luft gebunden. Man kann ihn wie folgt erklären.

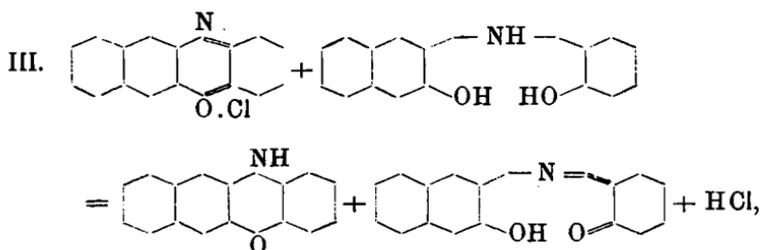
Zuerst entsteht durch Luftoxydation aus dem Dioxy-phenylnaphthylamin ein *ortho*-chinoides Derivat gemäß Gleichung I:



Unter der Einwirkung der Salzsäure kondensiert sich dieses zum Chlorid des Benzo-phenazoxoniums nach Gleichung II:



Dieses endlich entnimmt 2 H-Atome dem noch unoxydierten Anteil des Dioxy-phenylnaphthylamins unter Verwandlung in Benzo-phenazoxin entsprechend Gleichung III:



wobei Salzsäure und das chinoide Derivat des Dioxy-phenylnaphthylamins regeneriert werden.

Der Prozeß schreitet so lange fort, als noch unverändertes Dioxy-phenylnaphthylamin zugegen ist.

Es bleibt dabei dahingestellt, ob dieses oder vielleicht das Phenazoxin-Derivat als Sauerstoffüberträger wirken. Ferner sollten, rein theoretisch genommen, unendlich kleine Mengen Sauerstoff zur Durchführung des Prozesses genügen. In Wirklichkeit wird dieses wohl infolge von Nebenreaktionen nicht der Fall sein.

Falls das Phenazoxin zur Einleitung der Reaktion nötig sein sollte¹⁾, so muß bemerkt werden, daß Spuren davon dem Dioxy-

¹⁾ In diesem Falle bestände die erste Reaktionsphase in der Oxydation des Phenazoxin-Derivats durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Salzsäure zum Chlorür des Azoxoniumkörpers; Phase 2 entspricht dann Gleichung III und Phase 3 der Gleichung II.

phenylnaphthylamin von den Darstellungsbedingungen her immer beigemischt sein müssen. Die geringste Spur muß aber alsdann auch genügen, da deren Menge sich rasch vergrößert.

Man sieht, daß diese Reaktion molekulartheoretisch hochinteressant ist, insbesondere, was die Frage nach den Reaktionsgeschwindigkeiten betrifft.

Acetyl-benzo-phenazoxin.

Diese Verbindung haben wir durch einstündiges Kochen des Azoxins mit der fünffachen Menge Acetanhydrid dargestellt. Nach dem Erkalten krystallisiert ein großer Teil des Acetyl-Derivats in farblosen Täfelchen vom Schmp. 151°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig usw. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{13}NO_2$. Ber. C 78.54, H 4.72, N 5.09.
Gef. » 78.22, » 5.17, » 5.19.

Nitro-Derivate.

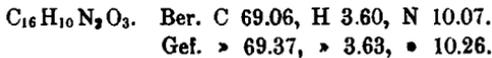
Behandelt man das beschriebene Acetylderivat in derselben vorsichtigen Art und Weise mit Salpetersäure, wie es früher mit Acetylphenazoxin geschehen ist, so erhält man ein Gemisch mehrerer Nitro-Derivate, unter welchen ein Mono- und ein Tetra-Derivat vorwiegen. Sie konnten ohne besondere Schwierigkeiten in reinem Zustande isoliert und analysiert werden, während die vollkommene Trennung und Reinigung der übrigen bisher nicht durchgeführt wurde. Es würde dieses einen großen Aufwand von Zeit und Ausgangsmaterial erfordern und es muß zunächst fraglich erscheinen, ob sich die Mühe lohnen würde, so daß wir zunächst darauf verzichtet haben.

Man löst das Acetylderivat in ein wenig mehr Eisessig als gerade nötig ist, um es beim Abkühlen in Lösung zu halten, kühlt mit Eiswasser und fügt tropfenweise unter Umrühren ein gut gekühltes Gemisch gleicher Volumina reiner rauchender Salpetersäure und Eisessig hinzu; auf je 1 g Acetyl-Derivat 2 ccm des Gemisches. Die sofort nach Berührung der beiden Lösungen auftretende blaue Farbe verschwindet schnell und macht einer dunkelrotgelben Platz, während sich bald eine rote Substanz auszuschcheiden beginnt. Nach dreistündigem Verweilen in Eis wird der Niederschlag abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Das Filtrat fällt man durch Wasserzusatz aus, saugt den orangegelben Niederschlag ebenfalls ab, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet ihn bei Zimmertemperatur auf dem Tonteller.

Die Untersuchung dieser beiden Fraktionen ergab, daß der rote Niederschlag fast einheitlich war und aus einem Tetranitro-Derivat bestand, während der orangegelbe ein Gemisch vorstellte, in welchem das Acetyl-Derivat eines Mononitro-Derivats vorherrschend war.

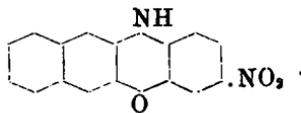
Mononitro-2.3-benzo-phenazoxin.

Das fein gepulverte Gemisch wird mit der 20-fachen Menge Alkohol und einigen Tropfen Natronlauge einige Zeit bei gelinder Wärme, so daß der Alkohol nicht zum Sieden kommt, auf dem Wasserbade digeriert. Ein Teil geht mit dunkelvioletter Farbe in Lösung; es sind dieses Polynitro-Derivate, welche einen sauren Charakter besitzen; unter andrem wird auch etwa vorhandenes Tetranitro-Derivat so entfernt. Nach einiger Zeit filtriert man und behandelt das Ungelöste so oft wiederholt in gleicher Weise, bis der alkoholische Extrakt nur noch schwach bläulich ist. Der schließlich ungelöst zurückbleibende Anteil ist fast reines Mononitro-Derivat, während dessen Hauptmenge während des Erkaltens aus den vereinigten violetten alkoholischen Extrakten auskrystallisiert. Man vereinigte die beiden Portionen und krystallisierte aus viel siedendem Alkohol um, wodurch man zentimeterlange, glänzende, dunkelbraunrote Nadeln erhielt, welche unter Zersetzung bei 222—223° schmolzen und zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.



Konzentrierte Schwefelsäure löst schmutzig grünlichblau. Durch Reduktion entsteht ein farbloses Amin, welches durch Oxydation an der Luft einen violetten Farbstoff liefert.

Berücksichtigt man, daß Acetyl-phenazoxin beim vorsichtigen Nitrieren das 3.6-Dinitro-Derivat liefert und daß im Benzo-phenazoxin nur die eine *para*-Stelle zum Stickstoff existiert, so erscheint die Formel eines 3-Nitro-Derivates für das vorstehend beschriebene Produkt sehr wahrscheinlich:



In heißer, verdünnter, alkoholischer Natronlauge löst sich der Körper etwas mit rotvioletter Farbe, krystallisiert aber beim Erkalten unverändert wieder aus; seine sauren Eigenschaften sind sehr wenig entwickelt. Die alkoholische Lösung ist bräunlich-orangerot.

Tetranitro-2.3-benzo-phenazoxin.

Zu dessen Reindarstellung zieht man den roten Niederschlag, welcher sich während der Einwirkung der Salpetersäure auf das Acetyl-azoxin bildet, zuerst mit kleinen Mengen heißen Eisessigs aus und krystallisiert das Ungelöste aus Anilin um. Man erhält so dunkelrote glänzende Blätter oder Tafeln, welche keinen Schmelz-

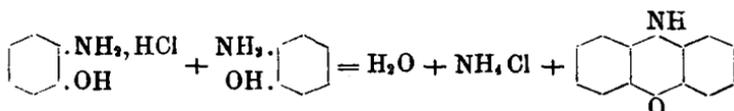
punkt besitzen, sondern sich während des Erhitzens dunkel färben und dann explosiv zersetzen. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{17}N_3O_9$. Ber. N 16.95. Gef. N 17.14.

Der Körper bildet ein dunkelbraunes Natrium-Salz, löslich in heißer sehr verdünnter Lauge mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blutrot.

II. Einige Erfahrungen betreffend Phenazoxin.

Die Erfahrung, daß sich 2,3-Benzo-phenazoxin durch Erhitzen der Komponenten im offenen Gefäß ohne Anwendung erhöhten Druckes erhalten läßt, veranlaßte uns zu versuchen, das Phenazoxin selbst nach dem gleichen Verfahren darzustellen. Obwohl wir die Bildung sehr geringer Mengen dieses Körpers nach länger fortgesetztem Erhitzen der molekular gemischten Komponenten *o*-Amino-phenol und Brenzcatechin zum Sieden feststellen konnten, kann dieses Verfahren praktisch wohl kaum in Frage kommen, nachdem wir gefunden hatten, daß man recht gute Ausbeuten bekommt, wenn man ein passendes Gemisch von Brenzcatechin, *o*-Amino-phenol und dessen Chlorhydrat in geeigneter Weise behandelt. Schließlich stellten wir fest, daß das Brenzcatechin gar nicht nötig ist, und daß man sehr gute Resultate erhält, wenn man äquimolekulare Mengen *o*-Aminophenol-Base und -Chlorhydrat zusammen erhitzt. Im letzteren Falle geht die Reaktion ausschließlich nach der Gleichung:



vor sich.

Phenazoxin aus Brenzcatechin und *o*-Amino-phenol bei Gegenwart von *o*-Amino-phenol-Chlorhydrat.

5 g Brenzcatechin, 5 g Amino-phenol-Base und 0.5 g Chlorhydrat wurden in dem weiter vorn beschriebenen Apparat im Kohlensäurestrom erhitzt. Bei 200° setzt eine Entwicklung von Wasserdampf ein, die bei 220–230° sehr kräftig wird. Man behält diese Temperatur bis zur Beendigung der Wasserbildung bei, während sich Chlorammonium-Krystalle an den kühleren Stellen der Reagenzrohres ansetzen. Schließlich läßt man im Kohlensäurestrom erkalten, zieht die Schmelze mit kochendem Benzol aus, vermischt den filtrierten Extrakt mit dem doppelten Volum Alkohol, destilliert zwei Drittel ab, versetzt den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure und verdünnt mit soviel Wasser, daß eine beträchtliche Ausscheidung hellgrauer Krystallblättchen stattfindet. So wurden nach dem Absaugen und Trocknen

5 g ziemlich reines Phenazoxin erhalten. Das Filtrat lieferte nach einigem Stehen noch eine weitere Ausscheidung von 1 g etwas weniger reinen Produkts. Die Total-Ausbeute, auf Aminophenol berechnet, betrug etwa 70% der Theorie.

Phenazoxin aus *o*-Amino-phenol und dessen Chlorhydrat.

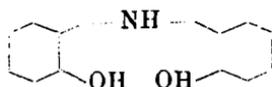
0.85 g Chlorhydrat und 0.7 g Base wurden in dem erwähnten Apparat im Kohlensäurestrom erhitzt. Bei 200° begann die Wassorentwicklung, während sich bereits Kryställchen von Chlorammonium absetzten. Man ließ nun die Temperatur langsam bis auf 240° steigen und dann erkalten, wonach die Schmelze krystallinisch erstarrte. Die Wände des Reagensglases waren reichlich mit NH₄Cl bedeckt. Der benzolische Auszug lieferte nach geeigneter Konzentration eine beträchtliche Krystallisation von direkt reinem Phenazoxin vom Schmp. 153–154°. Weitere Versuche müssen ergeben, welche von den beiden neuen Methoden die vorteilhaftere ist.

Phenazoxin nach der Methode von Aug. Bernthsen¹⁾.

Nach diesem Autor erhitzt man gleiche Gewichtsmengen Brenzcatechin und *o*-Amino-phenol im zugeschmolzenen Rohr während 40 Stdn. auf 260–280°. Arbeitet man die so erhaltene Schmelze nach dem früher von dem einen von uns und C. Stampa²⁾ beschriebenen Verfahren auf, so beobachtet man beim Verdunsten der wäßrig-alkoholischen, zunächst fast farblosen Mutterlauge der ersten Fällung eine deutliche Violett-Färbung, während gleichzeitig ein langsam zunehmender, schließlich sehr beträchtlich anwachsender Niederschlag hellgrauer, flimmernder Krystallblättchen von Phenazoxin entsteht. Die Quantität des Niederschlags ist weit beträchtlicher, als sie sein könnte, wenn die Ausscheidung nur eine Folge des Verdunstens des Alkohols wäre. Auch vermehrt sich seine Menge auch dann noch, wenn der Alkohol so gut wie völlig aus der Lösung verschwunden ist.

Wir konnten uns lange diese regelmäßig beobachtete Erscheinung nicht erklären, während dieses jetzt nicht mehr schwierig ist.

Offenbar enthält die Mutterlauge der Phenazoxin-Ausscheidung mehr oder weniger beträchtliche Mengen von 2.2'-Dioxy-diphenylamin,



welches offenbar in Wasser ziemlich löslich, sich unter den Einfluß von Salzsäure und Luft in derselben Weise langsam in Phenazoxin

¹⁾ B. 20, 942 [1887].

²⁾ A. 322, 9 [1902].

verwandelt, wie wir es weiter vorn vom Dioxy-phenyl-naphthylamin beschrieben haben.

Ganz entsprechende Erscheinungen wurden auch gelegentlich der Aufarbeitung der Dimethyl-phenazoxin-Schmelze¹⁾ beobachtet.

Genf, Universitätslaboratorium, Juli 1906. Lausanne, 6. November 1914.

**440. Alfred Stock und Otto Priess:
Zur Kenntnis des Bortrichlorids. Ein fettloses Glasventil.**

[Aus dem Anorgan.-chemisch. Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1914.)

Bei Untersuchungen über die Reaktion zwischen Borwasserstoffen und Chlor bestimmten wir einige bisher nicht richtig oder garnicht bekannte physikalische Daten des Bortrichlorids, BCl_3 .

Wir gewannen das Chlorid, indem wir nach Moissan dargestelltes Bor bei erhöhter Temperatur mit Chlor reagieren ließen, das bei -80° kondensierte Rohprodukt zur Entfernung des freien Chlors mit Quecksilber schüttelten und bei Atmosphärendruck fraktioniert destillierten. Das Chlorid enthält als Verunreinigungen noch ein wenig Chlorwasserstoff, welcher von der nicht ganz auszuschließenden Feuchtigkeit herrührt, und Siliciumchlorid. Letzteres bildet sich zum kleinen Teil, weil das Bor infolge des Kieselsäuregehalts des bei seiner Darstellung benutzten Bortrioxyds stets etwas siliciumhaltig ist, und in größerer Menge, weil Bor in der Hitze aus dem bei der Chlorierung verwendeten Glasrohr Silicium freimacht. Den kleinen Siliciumgehalt des Moissanschen Bors kann man, wie von Hrn. Udo Ehrhardt ausgeführte Versuche zeigten, durch Behandeln des Bors mit heißer Natronlauge vermindern. Die Einwirkung des Bors auf das Glasrohr bleibt um so geringer, je niedriger man die Temperatur hält. Da die nachträgliche Trennung von Bor- und Siliciumchlorid nur unter erheblichem Substanzverlust durch fraktioniertes Destillieren vorzunehmen ist, darf das Rohr, in welchem Bor und Chlor reagieren, nur schwach und dort, wo sich eben die unter Erglühen verlaufende Reaktion abspielt, überhaupt nicht von außen erwärmt werden. Die leichter zu regelnde Gasheizung ist dabei der elektrischen Erhitzung vorzuziehen.

¹⁾ A. 322, 19 [1902].