

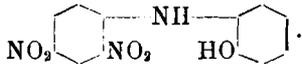
262. F. Kehrman und Marie Ramm: 3-Nitro-phenazoxin.

(Eingegangen am 7. Oktober 1920.)

Von den vier theoretisch möglichen Mononitro-Derivaten des Phenazoxins ist bisher nur das 1-Derivat bekannt. Es ist von F. Ullmann und Kuhn¹⁾ durch Kondensation von 1.2.6-Dinitro-chlor-benzol mit *o*-Amino-phenol und Erhitzen des entstandenen Dinitro-oxy-diphenylamins mit Natronlauge dargestellt worden, indem diese Chemiker das von Turpin²⁾ gefundene Verfahren zur Darstellung von 1.3-Dinitro-phenazoxin auf diesen Fall anwandten. Mit Rücksicht auf eine an anderer Stelle³⁾ mitzuteilende vergleichende Untersuchung der Absorptionsspektren alkalischer Lösungen der bisher bekannten Nitro-Derivate des Phenazoxins schien es sehr erwünscht, auch die noch fehlenden Mononitro-Derivate in das Bereich dieser Versuche ziehen zu können.

Wir berichten im Folgenden zunächst über die Darstellung des 3-Nitro-Derivates: Erhitzt man eine alkalische Lösung desjenigen Dinitro-oxy-diphenylamins, welches durch Kondensation von 1.2.4-Dinitro-chlor-benzol (Clemm) mit *o*-Amino-phenol entsteht, zum Sieden, so wird die Substanz nicht verändert, es tritt keine Schließung des Ringes ein. Die Durchführung der Reaktion gelingt jedoch, wenn auch wenig glatt, bei höherer Temperatur unter Verwendung von Glycerin als Lösungsmittel.

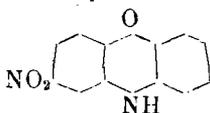
2.4-Dinitro-2'-oxy-diphenylamin,



10 g gewöhnliches Dinitro-chlor-benzol (Clemm) und 6 g *o*-Amino-phenol-Base wurden mit 50 ccm Alkohol einige Zeit zum Sieden erhitzt und während dessen 4 g entwässertes Natriumacetat in Anteilen zugesetzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Gemisch von Diphenylamin-Derivat und Chlornatrium abgesaugt, mit verd. Alkohol und Wasser gewaschen, zur Verwandlung in die Natrium-Verbindung mit Wasser fast zum Sieden erhitzt, durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge zunächst in Lösung gebracht, dann heiß filtriert und das Filtrat mit soviel festem Chlornatrium versetzt, daß schon in der Hitze eine reichliche Krystall-Ausscheidung beginnt. Diese wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Hellbraune, metallglänzende, blättrige Krystalle.

¹⁾ A. 366, 110 [1909].²⁾ Soc. 59, 714 [1891].³⁾ Erscheint demnächst in den Helv. chim. acta.

3-Nitro-phenazoxin,



Das Natriumsalz wurde mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts entwässertem Natriumacetat vermischt und mit soviel bei 150° getrocknetem Glycerin übergossen, daß beim Umschütteln und Erwärmen fast alles in Lösung ging. Dann wurde, während das Thermometer in die Masse tauchte, langsam ansteigend bis auf 200° erhitzt und von Zeit zu Zeit durch Herausnehmen einer Probe das Fortschreiten der Umwandlung kontrolliert. Die Schmelze verdickt sich allmählich, und die Reaktion ist beendet, sobald die Probe sich mit alkoholischer Lauge violett färbt ohne bräunlichen Ton. Man kocht mit Wasser auf, filtriert, trocknet den pulvrigen, dunklen Rückstand und extrahiert mit Benzol. Die braunrote, grün fluorescierende Lösung setzt bei genügender Konzentration Krystallkrusten ab, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute an ganz reinem Produkt betrug nur einige Prozent des angewendeten Diphenylamin-Derivats, da ein großer Teil während der Operation verkohlte¹⁾.

Dunkelbraune, messingglänzende Nadeln aus Alkohol, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich bei etwa 200° unter Zersetzung dunkel färben und auch gegen 300° nicht schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und Äther mit gelber Farbe und lebhafter gelblichgrüner Fluorescenz, besser in Alkohol mit orangeroter und in Chloroform mit goldgelber Farbe. Letztere Lösungen fluorescieren nicht merklich. Konz. Schwefelsäure löst rotbraun alkoholische Lauge rein violett.

0.2000 g (bei 110° getr.) Subst.: 22.8 ccm feuchten N (22° , 715 mm).

$C_{12}H_8N_2O_3$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.07.

Durch 24-stündiges Stehen mit Essigsäure-anhydrid und etwas Chlorzink bei Zimmertemperatur erhält man leicht ein Acetyl-Derivat, das aus Benzol in rötlichgelben, bei 135.5° schmelzenden Täfelchen krystallisiert.

0.1752 g (bei 110° getr.) Subst.: 16.6 ccm N (19° , 716 mm).

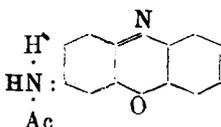
$C_{14}H_{10}N_2O_4$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.19.

3-Amino-phenazoxin.

Durch Erwärmen des Nitrokörpers mit Zinnchlorür, Salzsäure und etwas Zinn bei Gegenwart von genügend Alkohol erhält man eine farblose Lösung, welche nach Verjagen des Alkohols ein Zinn-

¹⁾ Die Methode ist sehr wahrscheinlich bedeutend verbesserungsfähig.

doppelsalz des Amins in farblosen Blättern oder Nadeln ausscheidet. Wir haben diese Verbindung, bezüglich deren Natur ein Zweifel nicht möglich ist, nach dem Entzinnen in wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff, mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Die Flüssigkeit färbt sich sofort intensiv blutrot und liefert, mit Kochsalz ausgesalzen, eine reichliche Ausscheidung des Chlorids des früher¹⁾ beschriebenen 3-Amino-phenazoxoniums, eine Verbindung, für deren einsäurige Salze nunmehr die parachinoide Form²⁾



als sichergestellt gelten darf.

Falls es in der Folge gelingt, die Ausbeute an Nitro-phenazoxin befriedigend zu gestalten, wird diese neue Darstellungsweise des Chromogens der parachinoiden Azoxin-Farbstoffe weit vorteilhafter sein als die früher beschriebene, da sie, ausgehend von reinem Nitrokörper, so gut wie quantitativ verläuft.

Lausanne, 1. Oktober 1920, Organ. Lab. der Universität.

263. A Classen und O. Ney: Revision des Atomgewichts des Wismuts.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen³⁾.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

Bei den bisherigen Bestimmungen des Atomgewichts des Wismuts war man stets davon ausgegangen, zuerst das Metall ganz rein zu gewinnen und dieses dann in eine Verbindung bekannter konstanter Zusammensetzung überzuführen. Daraus oder durch Analyse der betreffenden Verbindung bestimmte man das fragliche Atomgewicht.

Uns kam es jedoch darauf an, eine Verbindung ausfindig zu machen, die als solche rein darzustellen und vollkommen zu reinigen war, selbst aus nicht einwandfreiem Ausgangsmaterial. Da die anorganischen Wismutverbindungen wegen ihrer großen Neigung, stets basische Salze wechselnder Zusammensetzung zu bilden, sich als hier-

¹⁾ B. 42, 347 [1909].

²⁾ A. 414, 157 [1917].

³⁾ Eine ausführliche Mitteilung der Resultate wird seinerzeit a. a. O. erfolgen.