

befriedigender Übereinstimmung gefunden mit den Zersetzungsspannungen, welche aus unseren Werten der *Moldenhauer*-Gleichgewichte berechnet worden sind.

2. Aus der relativ grossen Änderung der EMK-Werte der Chlor-Magnesium-Ketten bei Zusätzen von Kaliumchlorid konnte die Existenz von Chloromagnesiumkomplexen in den Carnallitschmelzen nachgewiesen und der Grad der Komplexbildung näherungsweise berechnet werden.

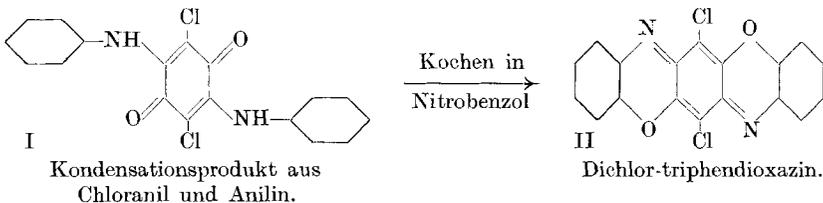
Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

163. Zur Kenntnis der Triphendioxazine

von Hans Eduard Fierz-David, Jakob Brassel und Fritz Probst.

(6. IX. 39.)

Die *Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning* haben in dem D.R.P. 253091¹⁾ die Bildung neuer Verbindungen beschrieben, die aus den Kondensationsprodukten, erhalten aus Chloranil (Tetrachlorbenzochinon)²⁾ und aromatischen Aminen, durch nachträgliche oxydative Kondensation gewonnen wurden. In dem genannten Patente werden die neuen Körper ungenügend charakterisiert, und die dort angegebenen Analysen erlauben keinen Schluss auf die tatsächliche Zusammensetzung. Auch die weiteren Angaben des Zusatzpatentes D.R.P. 255642 lassen keinen sicheren Schluss auf die Konstitution derartiger Verbindungen zu, ja einige der dort gemachten Behauptungen wurden als unrichtig erkannt. Wir fanden nämlich, dass die tabellarisch aufgeführten neuen Körper³⁾ zum Teil identisch sind, obschon in dem Patente angegeben wird, dass sie sich durch verschiedene Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure unterscheiden sollen (Produkte aus Chloranil mit Anilin, resp. o-Anisidin). Nach dem, was man über derartige Reaktionen aussagen kann, lag der Schluss nahe, dass es sich um mehrkernige Oxazine handelte, die nach dem folgenden Reaktionsschema entstehen müssen.



¹⁾ Frdl. II, S. 253.

²⁾ Auch Dichlor-benzochinon.

³⁾ Frdl. II, S. 255.

Das identische Produkt wird erhalten, wenn man an Stelle des Dianilino-dichlor-benzochinons das o-Dianisidino- oder das o-Diphenetidinoderivat verwendet. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist in allen Fällen prachtvoll rein kornblumenblau und das Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure $\lambda = 660,6$.

Die Angabe des D.R.P. 255642, nach der die Farbe rot, oder braunrot, oder blau sei, ist unrichtig und jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass unreine Produkte vorlagen. Derartige Triphen-dioxazine haben praktisch die genau gleiche Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure. Auch die Analysen zeigten, dass identische Produkte vorliegen, sodass kein Unterschied im Verhalten zu erwarten ist.

Die Patentliteratur auf diesem Gebiete ist so umfangreich, dass wir an diesem Orte darauf verzichten, darauf näher einzutreten. Der Interessent wird daher auf die beiden Promotionsarbeiten, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, verwiesen, wo die ganze Literatur kritisch gesichtet wird¹⁾. Aus diesem Grunde soll auch darauf verzichtet werden, den Reaktionsmechanismus näher zu erläutern, um so mehr, als keine sicheren Angaben darüber gemacht werden können. Näheres findet man bei *F. Probst*, S. 16—26, loc. cit. Während unsere Untersuchungen im Gange waren, wurden zahlreiche Patentansprüche der *I. G. Farbenindustrie A.G.* bekannt, die sich zum Teil mit dem gleichen Gebiete beschäftigten. Aber schon früher war im Handel ein neuer, sehr lebhaft-blauer und echter Baumwollfarbstoff erschienen (Siriusbrillantblau FFR²⁾, welcher nach seinen ganzen Eigenschaften in dieses Gebiet gehört. Dieser neue und interessante Farbstoff war es auch, der uns veranlasste, unsere Untersuchungen zu unternehmen.

Die oxydative Kondensation von Körpern vom Typus I erfolgt nach verschiedenen Methoden, von denen einige allgemeiner Anwendung fähig sind. Am einfachsten ist es, die Dianilido-chinone mit Nitrobenzol zu kochen; aber es hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen die Ausbeuten unbefriedigend sind. Die *I. G. Farbenindustrie A.G.* hat in verschiedenen Patenten bessere Methoden angegeben. Durch Behandeln mit Toluolsulfochlorid³⁾ oder Benzoylchlorid³⁾ verläuft die Kondensation zum Dioxazin in den meisten Fällen bedeutend glatter. Wir haben eine weitere Methode hinzugefügt, welche in der Kondensation der Dianilido-chinone mit Aluminiumchlorid in Pyridin besteht. Auch hier sind die Ausbeuten und die Reinheit der Produkte in fast allen Fällen sehr befriedigend. Die neuen Dioxazine sind meist sehr schön kristallisierende Verbindungen, die sich

¹⁾ Diss. *Jakob Brassel*, Neue Oxazinsynthesen (Zürich, 1938); Diss. *Fritz Probst*, Beitrag zur Kenntnis der Triphen-dioxazine (Zürich 1938), E. T. H.

²⁾ D.R.P. 517194, Beispiel 1. Siehe auch Künstliche Org. Farbstoffe, Ergänzungsband, S. 17 (*Fierz*). Erfinder *Georg Kränzlein*.

³⁾ *I. G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 626490.

durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, sodass sich die Reinigung der Rohprodukte, besonders bei den Naphthalinderivaten, als schwierig erwies, ja zu Beginn die ganze präparative Arbeit in Frage stellte. Wir haben daher eine Methode ausgearbeitet, die sicher auch auf andern Gebieten von Vorteil sein wird. Die Reinigungsmethode besteht in folgendem. Das zu reinigende und zu krystallisierende Produkt wird in einem Glastiegel mit Glasfilter nach *Noll* gelöst, wobei das Gelöste durch das Filter läuft und nach und nach im untern Teile des Extraktionsgefässes auskrystallisiert. Die Abbildung zeigt den einfachen Apparat. Auf diese Weise konnten alle Dioxazine in schön krystallisierter analysenreiner Form erhalten werden. Es sei noch darauf hingewiesen, dass man natürlich alle schwer krystallisierbaren und schwerlöslichen Körper auf diese einfache Weise reinigen kann. Als Beispiel nennen wir den Tetrabrom-indigo (Cibablau 2B), der in der Form von gut ausgebildeten kleinen glänzenden Nadeln erhalten wurde. Auch andere Küpenfarbstoffe wurden auf diese Weise analysenrein dargestellt. Die beigegebene Skizze und Beschreibung erläutert die angewandte Methode.

Der Apparat besteht aus einem Rundkolben von 500 cm³ Inhalt mit weitem Hals (vgl. Fig. 1), auf den ein Steigrohr derart eingeschliffen ist, dass es mit seinem schräg abgesechnittenen unteren Ende noch in den Kolbenhals hineinragt. Dieses trägt zwei Sporen, die zum Aufhängen eines Glasfiliertiegels dienen. Es können die im Handel¹⁾ befindlichen Filtertiegel mit einem oberen Durchmesser von ungefähr 35 mm verwendet werden. Nach dieser Grösse richtet sich dann sinngemäss die lichte Weite des Kolbenhalses. Die Körnung der Filter — es wurden in unseren Versuchen nur Nr. 2 und 3 verwendet — ist der Beschaffenheit des Extraktionsgutes anzupassen. Damit die Filtertiegel an die Steigrohrsporen angehängt werden können, versieht man sie am oberen Rand mit vier kreuzweise gegenüberstehenden eingeschmolzenen Löchern. Je nach dem anzuwendenden Lösungsmittel kann zum Befestigen der Glasfilter dünner Aluminium-, Silber- oder Platindraht verwendet werden. Zur Heizung des Rundkolbens dient ein Öl-, Sand- oder Graphitbad. Etwas sauberer ist die Verwendung eines Babotrichters.

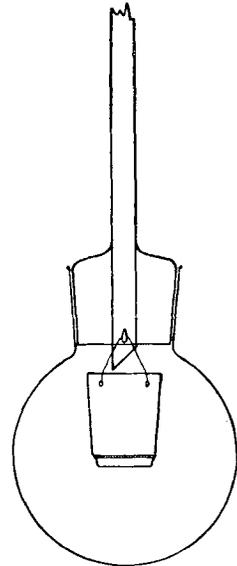


Fig. 1.

Heissextraktionsapparat
für hochsiedende
Lösungsmittel.

Das Extraktionsgut wird in den Filtertiegel bis höchstens zur Hälfte eingefüllt und an das Steigrohr aufgehängt. Unterdessen bringt man das Lösungsmittel im Rundkolben zum mässigen Kochen und taucht dann allmählich den Tiegel so weit in den Kolben, dass die Schliffe noch nicht schliessen. Das Steigrohr wird dabei durch Stativ und Klammer in der richtigen Lage gehalten. Erst wenn das Lösungsmittel zwischen den Schliffen herausdestilliert, setzt man das Steigrohr endgültig ein. Auf diese Weise verhindert man sicher ein Springen oder Festsitzen des Schliffes nach dem Erkalten. Die

¹⁾ Schott & Gen., Jena.

Menge des Lösungsmittels ist so zu bemessen, dass bei aufgesetztem Steigrohr die siedende Flüssigkeit den unteren Tiegelrand nicht erreicht.

Die Geschwindigkeit der Extraktion und damit auch der Destillation richtet sich nach der Durchlässigkeit des Filters, indirekt also auch nach der Art des Extraktionsgutes. Durch sorgfältige Regulierung der Heizung vermeide man, dass die Lösung im Tiegel durch die Aufhängeösen überlaufe. Krystalline Körper erlauben in der Regel eine sehr rasche Extraktion, während feine pulverförmige Substanzen leicht das Filter verstopfen. In diesen Fällen ist es oft von grossem Vorteil, etwas schneller zu destillieren, unbeschadet des Überlaufens der Tiegelflüssigkeit durch die Aufhängeösen und des Mitreissens einzelner ungelöster Teilchen. Man erreicht damit, dass doch der grössere Teil der krystallisierbaren Substanz krystallinisch erhalten wird, so dass eine Wiederholung der Extraktion bereits wesentlich besser gelingt.

Durch genaue Beobachtungen der Farbe der durchlaufenden filtrierten Lösung gelingt es oft verschiedene Fraktionen auszuscheiden. In den meisten Fällen der vorliegenden Arbeit, sowohl bei Zwischenprodukten als bei den Oxazinen, ist zum Beispiel die zuerst durchlaufende Extraktionsflüssigkeit durch leichtlösliche Verunreinigungen ziemlich dunkel gefärbt. Sobald der Durchlauf nicht mehr heller wird, kann die Extraktionsflüssigkeit durch neue ersetzt werden, so dass schon auf diese Weise eine beträchtliche Reinigung der Substanz erreicht wird.

Versuchsteil.

Bemerkung. Es wurden ausser den hier zu beschreibenden Oxazinen noch viele andere hergestellt. Da diese Körper jedoch meist sehr ähnliche Eigenschaften haben, soll darauf verzichtet werden, alle zu beschreiben, und es sei auf die beiden schon erwähnten Promotionsarbeiten von *J. Brassel* und *F. Probst* verwiesen.

1. Der Grundkörper der Triphendioxazine.

Die Darstellung des oben genannten Körpers erfolgt durch oxydative Kondensation des Dianilino-dichlor-benzochinons, oder seiner Dialkoxyderivate (erhalten aus o-Alkoxy-anilinen).

Die Angabe des D.R.P. 253 091 (loc. cit.) ergibt unbefriedigende Ausbeuten. Besser sind diese, wenn man wie folgt verfährt:

2, 5-Dichlor-3, 6-di-(o-anisidino)-chinon. 200 g Chloranil und 160 g wasserfreies Natriumacetat werden in 1000 cm³ o-Dichlorbenzol suspendiert und unter kräftigem Rühren in kleinen Anteilen mit 230 g frisch destilliertem o-Anisidin versetzt. Die tiefblau gefärbte Mischung wird auf einem Graphitbade unter Rückflusskühlung drei Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe allmählich über grün und oliv nach braun umschlägt. Darauf lässt man erkalten und filtriert nach 12 Stunden den ausgefallenen Niederschlag ab. Er besteht aus stark glänzenden schwarzen Blättchen. Man suspendiert den abgesaugten Niederschlag in 800 cm³ Äther, filtriert ab und wäscht das Produkt zuerst mit einem Liter Alkohol, zur Entfernung des anhaftenden o-Dichlorbenzols und darauf mit 1,5 Liter heissem Wasser, um die anorganischen Salze zu entfernen, worauf man mit Alkohol und etwas Äther nachspült. Die Ausbeute

beträgt 280 g Kondensationsprodukt, welches chemisch rein ist. Bei Verwendung von Alkohol an Stelle des o-Dichlorbenzols entsteht kein einheitliches doppelseitiges Kondensationsprodukt.

Kondensation des Diarylproduktes zum Triphendioxazin.

9,10-Dichlor-triphendioxazin, Formel II, S. 1348.

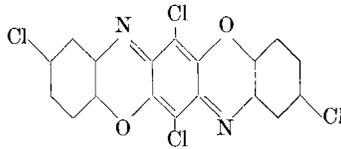
Man versetzt 1300 g trockenes Pyridin (über Kaliumhydroxyd getrocknet) in kleinen Teilen mit 250 g wasserfreiem Aluminiumchlorid. Durch kräftiges Schütteln verhindert man ein Zusammenbacken und die damit verbundene heftige Reaktion. Man hält durch mässige Kühlung die Temperatur auf 80—90°. In die heisse Lösung trägt man in kleinen Portionen 100 g 2,5-Dichlor-3,6-di-(o-anisidino)chinon ein. Man erhitzt, wenn alles eingetragen ist, 20 Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Die anfangs rotbraune Lösung wird tief blau. Nach dem Erkalten trägt man das Gemisch in 2 Liter 2-n. Salzsäure ein, gibt darauf einen Liter konz. Salzsäure hinzu und stellt mit heissem Wasser auf 5 Liter. Darauf lässt man den feinen Niederschlag zwei Tage absitzen und hebert die obenstehende Lösung (fast farblos!) ab. Nun kocht man mit vier Liter Wasser auf, lässt wieder absitzen und wiederholt das Waschen noch zweimal. Der Niederschlag wird dann auf einer Nutsche abgesaugt und darauf mit Wasser und Alkohol gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen bei 100° 80 g eines roten Pulvers, welches aus Nitrobenzol umkrySTALLISIERT wird. Die reine Substanz hat keinen Schmelzpunkt und wird in der Form von roten wolligen Nadeln erhalten. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit prachTvoll blauer Farbe auf (Spektrum auf S. 1349 erwähnt).

$C_{18}H_8O_2N_2Cl_2^1)$	Ber. C 60,17	H 3,34	N 7,80	Cl 19,78%
	Gef. „ 60,46	„ 3,41	„ 7,95	„ 19,53%

Das identische Oxazin wird erhalten, wenn man an Stelle des o-Dianisidinderivates das Anilido- oder das o-Phenetidinoderivat verwendet. Die Kondensation zum Dioxazin kann beim o-Phenetidin- wie auch bei o-Dianisidinderivate auch mit Nitrobenzol mit oder ohne Zusatz von Eisen(III)-chlorid, ausgeführt werden. Dagegen entsteht aus dem Dianilidoderivat nach dieser Methode das Dioxazin nur in Spuren. Verföhrt man wie oben angegeben, oder nach den Vorschlägen der *I. G. Farbenindustrie A.G.* (Verwendung von Nitrobenzol und Benzoylchlorid, oder p-Toluolsulfochlorid), dann sind die Ausbeuten, wenn auch nicht quantitativ, so doch recht befriedigend.

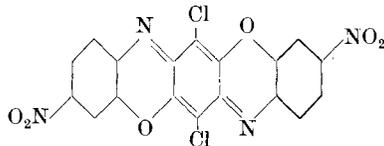
¹⁾ Die Analysen bereiteten ziemliche Schwierigkeiten. Sie wurden z. T. im mikrochemischen Laboratorium Dr. *Furter* (E. T. H.) und z. T. im mikrochemischen Laboratorium Dr. *Kautz*, Freiburg i. B., ausgeführt.

Analog gewinnt man das 3, 7, 9, 10-Tetrachlor-triphendioxazin:



$C_{18}H_6O_2N_2Cl_4$	Ber. C 50,95	H 1,43	N 6,61	Cl 33,46%
	Gef. ,, 51,38	„ 1,50	„ 6,38	„ 33,11%

ferner das 2, 6-Dinitro-9, 10-dichlor-triphendioxazin:



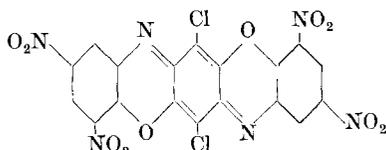
Man kann in diesem Falle auch wie folgt verfahren. Man fügt in kleinen Portionen und unter kräftigem Schütteln eine Lösung von 35 g 5-Nitro-2-aminophenol in 200 cm³ heissem Alkohol zu einer heissen Suspension von 25 g Chloranil und 20 g wasserfreiem Natriumacetat in 400 cm³ Alkohol. Darauf erhitzt man 20 Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Das Dioxazin bildet sich unter Wasserabspaltung direkt. Man erhält durch Eingiessen in viel heisses Wasser das Dioxazin, welches abfiltriert und getrocknet wird. Zur Reinigung extrahiert man es im *Noll'schen* Extraktionsapparat zuerst mit Äther, bis das Lösungsmittel farblos abläuft, und darauf krystallisiert man das Produkt aus viel Nitrobenzol um. Es wird in der Form von glänzenden violettroten Blättchen erhalten. Ausbeute: 35—40 g.

Das 2, 6-Dinitro-9, 10-dichlor-triphendioxazin löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Durch Reduktion der feinverteilten Dinitroverbindung (Umfällen aus einer Lösung in konz. Schwefelsäure) erhält man das entsprechende Diaminoderivat. Das abfiltrierte feinverteilte bläulich rote Dinitroprodukt wird neutral gewaschen und darauf in Gegenwart von Natronlauge mit Natriumhyposulfit (Na₂S₂O₄) bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Es entsteht das hellblaue Dihydro-diaminoderivat. Man saugt den Niederschlag ab und oxydiert ihn mit Wasserstoffperoxyd. Aus 22,3 g Dinitroderivat wurden so 19,3 g Diaminderivat erhalten. Im Tiegelextraktor (Trichlorbenzol) wurde die Substanz in der Form von kleinen, grün glänzenden Blättchen erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ.

$C_{18}H_{10}O_2N_4Cl_2$	Ber. C 56,10	H 2,62	N 14,55	Cl 18,42%
	Gef. ,, 56,47	„ 2,86	„ 13,95	„ 18,72%

Die Substanz hat die analoge Formel wie das Dinitroderivat, unter Ersatz der Nitrogruppen durch Aminogruppen. Die isomeren Verbindungen (3,7-Dinitro-9,10-dichlor-triphen-dioxazin und die Diaminoverbindung) können analog erhalten werden. Der Ringschluss zum Dioxazin kann auch durch Lösung des Diarylamino-dichlorbenzochinons in konz. Schwefelsäure erfolgen. Die erhaltenen Körper sind ähnlich den oben beschriebenen Isomeren, so dass sich eine besondere Beschreibung erübrigt. Es sei erwähnt, dass die Analysen durchaus befriedigend ausfielen. Genaue Angaben findet man auf S. 63ff. in der Diss. von *Jakob Brassel*.

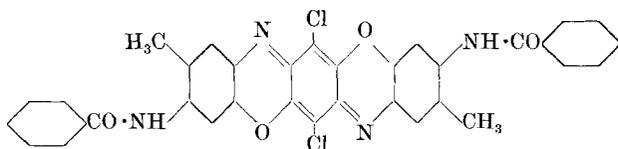
Interessant ist das Tetranitroderivat, erhalten aus dem Diaryl-chinon, welches aus Chloranil und Pikraminsäure gebildet wird. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend und die Kondensation zum Dioxazin erfolgt glatt in konz. Schwefelsäure. Die Substanz kann aus Nitrobenzol schön krystallisiert erhalten werden. Sie bildet kupferglänzende Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen.



1,3,5,7-Tetranitro-9,10-dichlor-triphen-dioxazin.

$C_{18}H_4O_{10}N_6Cl_2$	Ber. C 40,37	H 0,75	N 15,71	Cl 13,26%
	Gef. „ 40,75	„ 0,97	„ 15,50	„ 13,30%

2,6-Di-(benzoylamino)-3,7-dimethyl-9,10-dichlor-triphen-dioxazin.

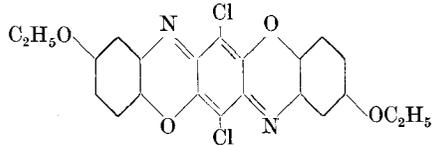


Beim vierstündigen Kochen von 25 g des Kondensationsproduktes aus Chloranil und Echtviolett B-Base (1-Amino-2-methoxy-5-methyl-4-benzoylamino-benzol) mit 16 cm³ Benzoylchlorid und 250 cm³ Nitrobenzol wurden 13 g eines metallisch grünlänzenden krystallisierten Produktes erhalten.

$C_{24}H_{22}O_4N_4Cl_2$	Ber. N 9,02	Cl 11,42%
	Gef. „ 9,09	„ 11,88%

Die gleiche Verbindung bildet sich aus dem reduzierten Kondensationsprodukt von einem Mol Chloranil mit zwei Mol Nitrokresidin. Dabei wird die Aminogruppe benzoyliert.

3, 7-Diäthoxy-9, 10-dichlor-triphendioxazin.

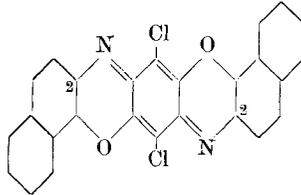


Dieses Dioxazin bildet sich aus dem Kondensationsprodukt aus 2,5-Diäthoxy-anilin und Chloranil, bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in kochendem Dichlorbenzol (2½ Stunden, 5-facher Überschuss an Benzoylchlorid; 5 g Diarylaminoverbindung, 14 g Benzoylchlorid). Die Substanz krystallisiert in grünlänzenden feinen Nadeln mit Metallglanz. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe.

$C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_2$	Ber. C 59,59	H 3,61	N 6,32%
	Gef. „ 59,59	„ 3,87	„ 6,10%

Analog gewinnt man das Dimethoxyderivat. Es stellt grüne feine Krystalle dar, deren Analyse sehr befriedigend war (*F. Probst*, Diss. S. 85).

2, 3-5, 6-Dibenzo-9, 10-dichlor-triphendioxazin.



Diese Verbindung bildet sich leicht durch Ringschluss aus dem Kondensationsprodukt aus Chloranil und 2-Naphthylamin. Die Tendenz zur Dioxazinbildung ist hier so gross, dass sich schon beim Erhitzen des 2-Naphthylamins und Chloranil in höher siedenden Lösungsmitteln eine beträchtliche Menge an Dioxazin bildet. Man kondensiert daher am besten in Alkohol bei Siedehitze. Das Diarylid geht schon beim Umkrystallisieren aus Anisol zum Teil in das Dioxazin über. Die Kondensation erfolgt in diesem Falle am besten in kochendem Nitrobenzol. Ausbeute gegen 90% an Dioxazin. Es bildet schöne, grün glänzende Nadeln. Durch Sulfuration mit 20-proz. rauchender Schwefelsäure entsteht ein rotvioletter Wollfarbstoff.

3, 4-7, 8-Dibenzo-9, 10-triphendioxazin.

Die Darstellung dieses Oxazins gelingt nicht über den 1-Amino-2-naphtholäthyläther, was überraschend ist. Dagegen kann man unter bestimmten Bedingungen aus dem 1-Naphthylamin das Diarylid erhalten und daraus in ziemlich befriedigender Ausbeute zum Dioxazin gelangen.

2, 5-Di-(1'-naphthylamino)-3, 6-dichlor-1, 4-benzochinon.

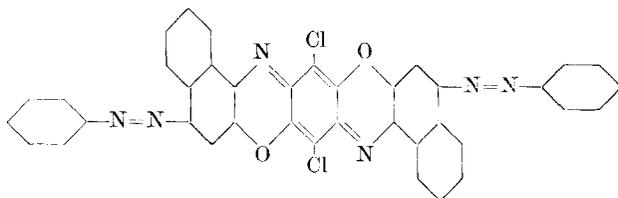
49,2 g Chloranil, 63 frisch destilliertes 1-Naphthylamin (10% Überschuss) und 39,3 g wasserfreies Natriumacetat (20% Überschuss) werden in 2 Liter Alkohol auf dem Wasserbade während 7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Diarylid krystallisiert aus. Es wird abfiltriert, mit Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 35 g eines braunen Pulvers, entsprechend einer Ausbeute von 38,9% der Theorie. Das Diarylid löst sich in konz. Schwefelsäure zuerst mit gelbgrüner Farbe, die rasch in ein reines Blau übergeht (Bildung des Dioxazins).

Der Ringschluss zum Dioxazin wurde wie folgt bewerkstelligt. 8 g der Diarylidverbindung wurden in 240 g Nitrobenzol während 15 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und darauf die Substanz im Tiegelextraktor aus o-Dichlorbenzol umkrystallisiert. Es wurden 3,5 g reines Produkt erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 44% der Theorie. Die Substanz bildet schöne grüne, glänzende Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend blautichig grüner Farbe auflösen. Beim Eingiessen in Wasser entsteht ein rotvioletter Niederschlag.

$C_{26}H_{12}O_2N_2Cl_2$	Ber. C 68,57	H 2,64	N 6,15	Cl 15,60%
	Gef. „ 68,74	„ 2,92	„ 6,23	„ 15,91%

Neben den beschriebenen Dioxazinen wurden noch einige nach den vorliegenden Patenten hergestellt. Da sie dort beschrieben sind, genüge der Hinweis darauf, dass alle nach dem gleichen Prinzip aufgebaut sind. Der Vollständigkeit halber seien folgende notiert.

Oxazin des Schweiz. Patentes 180 698.



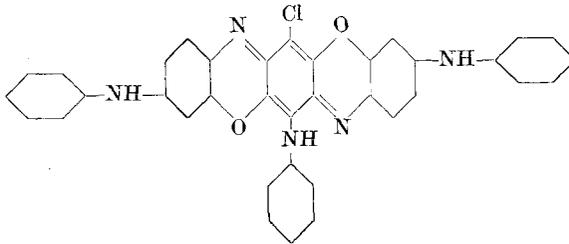
Die Kondensation des 4-Benzol-azo-1-naphtylamins mit Chloranil erfolgt auch hier am besten in alkoholischer Lösung (Ausbeute an Diarylid bis 50% der Theorie). Der Ringschluss wurde in Nitrobenzol in Gegenwart von p-Toluolsulfochlorid vorgenommen. Ausbeute 50% der Theorie. Ein Überschuss an p-Toluolsulfochlorid erniedrigt die Ausbeute. Das Dioxazin bildet grüne Nadeln, welche sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Durch Sulfuration des Dioxazins entsteht ein blaugrüner lebhafter Woll- und Seidenfarbstoff.

$C_{38}H_{20}O_2N_6Cl_2$	Ber. C 68,78	H 3,02	N 12,67	Cl 10,71%
	Gef. „ 68,48	„ 3,26	„ 12,51	„ 10,94%

Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man an Stelle des 4-Benzol-azo-1-naphtylamins den Monoazofarbstoff aus diazotiertem Anilin und 1-Amino-2-naphtol-methyläther verwendet. Die Methoxygruppe wird, wie zu erwarten ist, abgespalten. Ferner wurde an Stelle des 1-Naphtylamins das 4-Brom-naphtylamin verwendet und so ein Dibrom-dioxazin erhalten (*F. Probst*, S. 99).

Einwirkung von Anilin und Anilinchlorhydrat auf den Grundkörper (II).

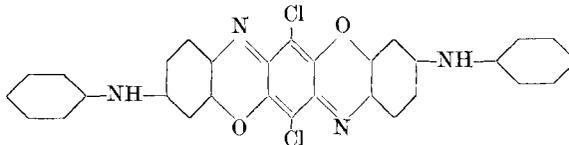
2 g 9,10-Dichlor-triphendioxazin, 5 g Anilinchlorhydrat und 100 g Anilin wurden 15 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die anfangs orangerote Lösung wurde dabei intensiv blau. Nach der bekannten Aufarbeitung wurden 2,5 g eines blauen Pulvers erhalten, welches sich in Alkohol mit rein blauer Farbe löste. Auch die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau. Die Analysenwerte zeigten, dass bei dieser Kondensation, die offenbar gleich verläuft wie die analoge bei den Azinfarbstoffen, ein Chloratom durch die Anilidogruppe ersetzt wird. Wir glauben, dass die wahrscheinlichste Formel für das blaue Produkt die folgende ist:



Gef. C 72,50 H 4,63 N 11,38 Cl 5,90

Die Werte stimmen am besten auf $C_{36}H_{24}O_2N_5Cl$ oder also auf die oben notierte Formel.

2, 6-Dianilido-9, 10-dichlor-triphendioxazin.



Diese Verbindung entsteht, wenn man das Kondensationsprodukt, erhalten aus Chloranil und der Variaminblau-F.G.-Base (*I.G.*) (1-Amido-2-methoxy-diphenylamin, Ausbeute 72% der Theorie, in o-Dichlorbenzol hergestellt) mit Pyridin und Aluminiumchlorid zum Dioxazin kondensiert.

Versuch. 5 g des Diarylides wurden mit 200 g Pyridin und 15 g Aluminiumchlorid 12 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden

erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurden 3 g eines blauen krystallinischen Pulvers erhalten, welches sich in Alkohol mit rein blauer Farbe löste. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit reiner grünstichig blauer Farbe. Die Analyse war befriedigend.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurden nach der vorliegenden Patentliteratur bekannte und neue mehrkernige Dioxazine aus Diarylido-dichlor-benzochinon hergestellt. Dabei wurde gefunden, dass die Literaturangaben der Ergänzung bedürftig sind. Die Kondensation zu den Dioxazinen kann mit verschiedenen Mitteln bewirkt werden. Als neue Methode wurde die Kondensation mittels Pyridin und Aluminiumchlorid beschrieben.

Zürich, Org.-techn. Laboratorium der E. T. H.

164. Prioritätsfragen in der kinetischen Theorie und Thermodynamik der kautschukartigen Elastizität.

Eine Richtigstellung zu den Arbeiten von *K. H. Meyer*

von **Edgar Wöhlisch.**

(31. VIII. 39.)

In einer mir erst kürzlich bekannt gewordenen, in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit besprechen *K. H. Meyer* und *Ferri*¹⁾ eingangs einige ältere Theorien der Kautschukelastizität, in denen die elastischen Erscheinungen in der früher allgemein üblichen Weise auf interatomare Anziehungskräfte zurückgeführt, also atomdynamisch gedeutet wurden. Sie schildern sodann die Einführung der modernen kinetischen Auffassung der kautschukartigen Elastizität mit folgenden Worten:

« Sur une base tout à fait différente, *K. H. Meyer, von Susich et Valkó*²⁾ ont proposé une théorie cinétique de l'élasticité, dont nous citons les conclusions suivantes:

Les chaînes à valences principales s'orientent par étirage; par conséquent, dans la direction de l'étirage les atomes sont liés entre eux par des liaisons homéopolaires de grande stabilité auxquelles correspond un contenu calorifique très petit, comparable à celui des liaisons du diamant. La plus grande partie du contenu calorifique est due à des mouvements transversaux, par exemple à des mouvements de rotation complète ou incomplète autour de la direction de la chaîne qui est comparable à une corde en vibration. Ces mouvements causent une pression perpendiculaire à la direction de l'étirage, pression qui équivaut à une tension dans la direction d'étirage. »

K. H. Meyer nimmt hiermit den Grundgedanken der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität, die sich bekanntlich in neuerer Zeit gegenüber der dynamischen Theorie mehr und mehr durchgesetzt hat, für sich und seine Mitarbeiter in Anspruch. Demgegenüber muss hiermit festgestellt werden, dass in Wirklichkeit die kinetische Theorie nicht von *K. H. Meyer, v. Susich und Valkó*²⁾ im Jahre 1932, sondern

¹⁾ *K. H. Meyer et C. Ferri, Hely. 18, 570 (1935).*

²⁾ *K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó, Koll. Z. 59, 208 (1932).*