

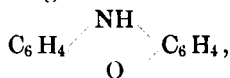
201. August Bernthsen: Ueber ein neues Chromogen, das Phenazoxin.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

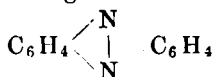
(Eingegangen am 7. April.)

Seitdem das Acridin, das Thiodiphenylamin und neuerdings das Phenazin sich dem Anthracen als Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffklassen an die Seite gestellt haben, hat die Frage erhöhtes Interesse gewonnen, ob auch eine sauerstoffhaltige dem Thiodiphenylamin entsprechende Verbindung darstellbar, und ob sie gleich ihm chromogener Natur sei.

Eine solche Verbindung



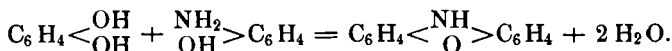
welche man zweckmässig analog dem Phenazin



als Phenazoxin bezeichnen würde (da der Name Oxydiphenylamin zweideutig und schon anderweitig vergeben ist), konnte man hoffen, aus dem Thiodiphenylamin durch Entschwefung darzustellen, um so mehr, da Herrn Merz¹⁾ neuerdings über eine analoge Reaction (Ueberführung von Thiodinaphtylamin in Oxydinaphtylamin [Naphtazoxin]²⁾ mittelst theilweise oxydirten Kupferoxyds) berichtet hat. Die in analoger Weise beim Thiodiphenylamin angestellten Versuche, für welche ich Herrn Dr. H. Eckenroth in Ludwigshafen zu Dank verpflichtet bin, sind indess erfolglos geblieben.

Dafür ist es auf einem anderen Wege gelungen, dass gewünschte Ziel zu erreichen.

Angesichts der synthetischen Gewinnung des Phenazins aus *o*-Phenylendiamin und Brenzcatechin, über welche Chr. Ris³⁾ in Anlehnung an die von Merz mitgetheilte analoge, schöne Synthese des Methylphenazins kürzlich berichtet hat, war es nicht ausgeschlossen, dass Brenzcatechin auf *o*-Amidophenol im Sinne der folgenden Gleichung wirken werde:



Allerdings war hier der Eintritt der Diphenylaminbindung voraussichtlich leichter als die weitere gleichzeitige Wasserabspaltung. Die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1570.

²⁾ Letzterer Name dürfte vorzuziehen sein; Diese Berichte XIX, 2206.

³⁾ Diese Berichte XIX, 725.

von mir unter Mitwirkung meines Assistenten Herrn Dr. Rosenberg angestellten Versuche haben Folgendes ergeben.

Es wurden gleiche Gewichtsmengen freien *o*-Amidophenols und Brenzcatechins im Rohr 40 Stunden auf 260—280° erhitzt. Der dunkle deutlich krystallinische Röhreninhalt wurde mehrfach mit Wasser, dann wiederholt mit Natronlauge ausgekocht. Der Rückstand wird mit Aether am Rückflusskühler extrahirt, die ätherische Lösung nochmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Thierkohle behandelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein fester braun-gefärbter Rückstand, der aus verdünntem Alkohol wiederholt — unter Entfernung der schwerstlöslichen Theile — umkrystallisirt wird und alsdann in hellen fast farblosen Blättchen anschiesst. Zur Analyse wurde er nochmals aus Aether umkrystallisirt. Die Verbindung bildete alsdann silberglänzende Schuppen.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.1371 g Substanz gaben bei 752 mm Druck und + 15° C. 9.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. f. $C_{12}H_9NO$		Gefunden
N	7.65	7.85 pCt.

Es liegt daher das erwartete sauerstoffhaltige Analogon des Thiodiphenylamins vor. Diese Annahme wird durch die unten zu erwähnenden Reactionen weiter bestätigt.

Das Phenazoxin ist in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht, weniger in verdünntem Alkohol, desgleichen ziemlich wenig in Ligroin löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 148°. Es sublimirt und geht beim Destilliren grösstentheils unzersetzt über.

Durch starke Salpetersäure wird die Verbindung leicht nitriert. Auf Zusatz von Wasser fällt dann ein gelbes krystallinisches Nitroproduct nieder, welches mit Zinn und Salzsäure reducirt und darauf mit Eisenchlorid oxydirt einen rothvioletten Farbstoff liefert.

Diese Reaction entspricht auf vollkommenste der Bildung des Lauth'schen Violett (Thionin) aus Thiodiphenylamin, und stellt den erwarteten chromogenen Charakter des Phenazoxins ausser Zweifel. Der gebildete Farbstoff scheint nach den vorläufigen Beobachtungen aus seiner Leukoverbindung noch leichter sich durch Sauerstoffaufnahme zu bilden, als dies beim Thionin der Fall ist.

Von weiteren Reactionen seien für heute noch folgende erwähnt:

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit violettrothlicher Farbe (man vergleiche die analoge Farbreaction des Thiodiphenylamins und Phenazins); durch Verdünnen mit Wasser fällt sie anscheinend unverändert aus, durch stärkeres Erhitzen wird die concentrirt-schwefelsaure Lösung intensiv dunkelrothviolett. Mit Eisenchlorid

entsteht in der alkoholischen Lösung eine schmutzig blaugrüne Färbung, die in der Wärme reiner dunkelgrün wird und durch Zinnchlorür verschwindet. Bromwasser verursacht unter gleichen Bedingungen eine schmutzig tiefblaue Färbung. Auch diese Reactionen erinnern sehr an das Verhalten des Thiodiphenylamins zu den genannten Reagentien.

Die Untersuchung des sich erschliessenden neuen Gebietes wird fortgesetzt; sie dürfte möglicherweise auch für die Erkenntniss der Liebermann'schen Farbstoffe u. s. w. von Bedeutung sein. Es soll auch versucht werden, durch gemeinschaftliche Oxydation von *o*-Amidophenolen und Phenolen (Naphtol etc.) zu Azoxinen zu gelangen.

202. M. Conrad und L. Limpach: Synthesen von Chinolinderivaten mittelst Acetessigester.

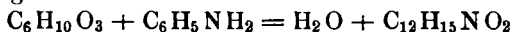
[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Synthesen von Pyridin- und Chinolinderivaten, die in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen haben und in verschiedenster Weise zur Ausführung gelangten, verdanken einen grossen Theil ihrer raschen Entwicklung der enormen Reactionsfähigkeit des Acetessigesters.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen, die uns einen neuen und mühelosen Weg zur Darstellung einer Reihe von Chinolinabkömmlingen eröffnen, bedienen wir uns ebenfalls des Acetessigesters resp. des β -Phenylamido- α -crotonsäureesters.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen von Acetessigester und Anilin beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben und scheidet nach Verlauf von 24 Stunden, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade die der Gleichung:



entsprechende Quantität Wasser ab. Das Reactionsproduct kann nach einer der beiden Formeln:

