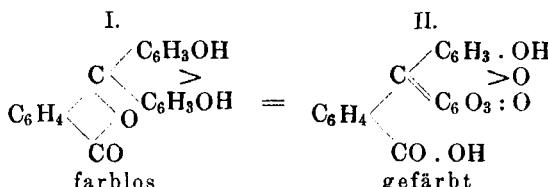


lidogruppe im Fluoresceinanilid ein anderes Sauerstoffatom, z. B. den xanthonähnlich gebundenen Sauerstoff vertrete, könnte man sich die farblose Natur des Anilids nicht recht erklären. Sie wird dagegen leicht begreiflich, wenn man mit Bernthsen¹⁾ und Dehnst²⁾ die Färbung der Fluoresceinsalze darauf zurückführt, dass dieselben eine chinoide Formel besitzen und folgerichtig — entgegen der Meinung Bernthsen's — dem Fluorescein selber, welches ja auch gefärbt ist, eine entsprechende Constitution zulegt. Es wäre dann ein intermediäres Fluorescein der alten Formel anzunehmen, welches farblos sein müsste.



Das farblose Fluoresceinanilid würde der ersteren Formel entsprechen und würde sich dessen indifference Natur durch die grösste $C_6H_4 \cdot C:$

Beständigkeit des Ringes $O : C \quad N$ gegenüber dem Ring C_6H_5

$C_6H_4 \cdot C:$ erklären lassen, da bei dem stickstoffhaltigen Ring die Wanderung eines Hydroxylwasserstoffes und Uebergang in die chinoide Form so leicht nicht eintreten kann.

431. Loth. Meyer jun.: Zur Kenntniss des Phenazons.

(Eingegangen am 4. August.)

Wie Täuber³⁾ gefunden hat, liefert das *o-o*-Dinitrodiphenyl bei der Reduction mit Natriumamalgam einen ringförmig geschlossenen Complex, das Diphenylenazon oder Phenazon:



Auf Veranlassung des genannten Autors habe ich es unternommen, das homologe »Ditolyleazon« oder »Tolazon« und einige Derivate desselben darzustellen.

¹⁾ Chem. Ztg. (1892) 16, 1956.

²⁾ Chem. Ztg. (1893) 17, 654.

³⁾ E. Täuber, diese Berichte 24, 3031 u. 3883.

Das dazu erforderliche *o*-*o*-Dinitroditolyl wurde dargestellt durch Nitrieren von *o*-Tolidin in schwefelsaurer Lösung mit der für 2 Mol. berechneten Menge Kalisalpeter, und Eliminirung der Amidogruppen aus dem dabei entstandenen Dinitro-*o*-tolidin. Die Ausbeute bei der Eliminirung beträgt nur etwa 15 pCt. der Theorie.

Ditolylenazon oder Tolazon.

5 g Dinitroditolyl werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Wasserkühlung mit 250 g dreiprocentigem Natriumamalgam innerhalb 45 Minuten versetzt. Man schüttelt noch einige Zeit und erwärmt zuletzt ein wenig. Giesst man darauf die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, filtrirt sie, und verdunstet den Alkohol unter Wasserzusatz, so scheidet sich die entstandene Base krystallinisch aus. Man trennt sie durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak von weniger basischen Verunreinigungen und reinigt sie vollends durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ungefähr 40 pCt. des angewandten Dinitroditolyls.

Die Verbindung schmilzt bei 187° zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit, welche über 360° fast unzersetzt destillirt.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₂N₂.

Procente: C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 80.63, » 5.81, » 13.46.

Das Tolazon besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol scheidet es sich in glänzenden gelben Prismen aus. In Säuren löst es sich mit orangegegelber Farbe. Die Salze desselben sind zum Theil wenig beständig. Das Chlorhydrat des Tolazons zeigt in krystallisiertem Zustande eine dunkelbraune Farbe. Aus der Lösung desselben scheidet Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz aus von der Formel (C₁₄H₁₂N₂. HCl)₂. PtCl₄.

Analyse: Ber. für (C₁₄H₁₂N₂. HCl)₂. PtCl₄.

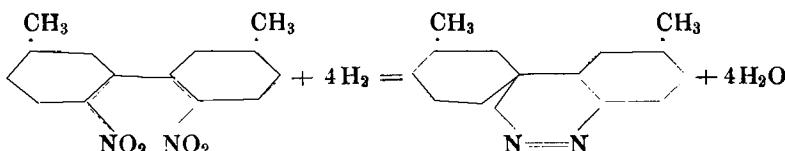
Procente: Pt 23.52.

Gef. » » 23.36.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Tolazons sind folgende:

In Wasser unlöslich, in Ligroin sehr schwer, in Aether leichter, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Toluol und Chloroform sehr leicht löslich.

Die Bildungsweise und Constitution der Verbindung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Tolazondioxyd.

Wendet man bei der Reduction des *o-o*-Dinitroditolyls Zinkstaub und Kalilauge als reducirendes Mittel an, so gelingt es, die bei obiger Darstellung von Tolazon nur intermediär entstehenden Oxydationsstufen desselben zu isoliren.

Es wurde zu diesem Zwecke in folgender Weise verfahren:

5 g Dinitroditolyl wurden in 100 ccm Alkohol heiss gelöst. Die siedende alkoholische Lösung wurden mit 3 ccm 40 procentiger Kalilauge auf einmal versetzt und 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln innerhalb 10 Minuten hinzugefügt. Das Gemisch wurde hierauf 25 Minuten unter weiterem zeitweisen Umschütteln am Rückflusskühler kräftig gekocht und endlich heiss filtrirt. Aus der gelbbraunen alkoholischen Lösung wurden die Oxyde des Tolazons durch Zusatz von warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallinisch abgeschieden.

Eine Trennung des bei dieser Darstellungsweise mit entstandenen Monoxyds von dem vorwiegend gebildeten Dioxyd des Tolazons wurde durch sorgfältiges Verreiben des Rohproductes mit viel concentrirter Salzsäure ermöglicht, worin das Dioxyd ganz unlöslich, das Monoxyd dagegen löslich ist. Das so von Monoxyd befreite Dioxyd wurde noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und dabei in strohgelben Blättchen von lebhaftem Glanz erhalten.

Das Tolazondioxyd schmilzt bei 128° unter Zersetzung. Auf Platinblech rasch erhitzt verbrennt es unter schwachem Verpuffen.

Seine Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: In Wasser, Ligroin und Aether unlöslich, schwer löslich in Benzol und Toluol, leichter löslich in Alkohol, in Eisessig sehr leicht und in Chloroform unbegrenzt löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$

Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » » 69.68, » 5.38, » 12.09.

Diamidotolazon.

Wendet man statt des *o-o*-Dinitro-ditolyls *m*-Dinitro-*o*-Tolidin bei der Reduction mit Natriumamalgam an, so erhält man das Diamido-derivat des Tolazons.

Der Körper wurde auf folgende Weise dargestellt: 8 g *m*-Dinitro-*o*-Tolidin wurden in 300 ccm kochendem Alkohol gelöst. Die erkalte Lösung wurde mit 30 g dreiprozentigem Natriumamalgam versetzt, wovon die erste Hälfte bei gewöhnlicher Temperatur, der Rest in die zu gelindem Sieden erhitzte Flüssigkeit eingetragen wurde. Nach 45 Minuten war diese Operation, welche unter sorgfältigem Umschütteln ausgeführt wurde, beendet. Die braunrote Flüssigkeit wurde vom Quecksilber abgegossen,filtrirt und der Alkohol unter

Wasserzusatz verjagt. Beim Abkühlen schied sich die Base in krystallinischen Massen aus, die abgesaugt und mit wenig sehr verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Die Base wurde jetzt in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Chlorhydrat durch starke Salzsäure abgeschieden. Die aus dem Chlorhydrat regenerierte Base wurde aus Alkohol noch mehrmals umkrystallisiert. Sie bildet lange dunkelrothe, spießförmige Krystalle, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen.

Die Ausbeute betrug 50 pCt. des angewandten *m*-Dinitro-*o*-Tolidins.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₄N₄

Procente: N 23.53.

» » 23.46.

Die Base hat ihrer Entstehungsweise nach folgende Constitution:



Das Diamidotolazon ist sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser, etwas leichter in Aether, Benzol und Toluol; schwer löslich noch in Chloroform und endlich leicht löslich in Alkohol.

Zufolge seiner chemischen Natur vermag die Base mehrere Reihen von Salzen zu bilden, deren Lösungen sich durch ihre Farben charakterisiren. Löst man das Diamidotolazon in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, so entsteht eine olivfarbene Flüssigkeit, setzt man aber mehr Salzsäure zu, so schlägt die Farbe in Bordeaux um.

Durch Erwärmen einer Lösung von Diamidotolazon (1 Mol.) in Alkohol mit Benzaldehyd (2 Mol.) erhält man die Benzylidenverbindung des Diamidotolazons in gelben, glänzenden Krystallchen. Der Körper schmilzt bei 239° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für C₂₈H₂₂N₄

Procente: C 81.16, H 5.31.

Gef. » » 80.76, » 5.71.

Methylphenazoncarbonsäure.

Durch Oxydation von Tolazon in schwefelsaurer Lösung mit überschüssiger Chromsäure wurde nicht, wie erwartet, eine Phenazon-dicarbonsäure, sondern eine Methylphenazonmonocarbonsäure erhalten.

Der Versuch wurde so ausgeführt:

1 g Tolazon wurde in 20 g 50 prozentiger Schwefelsäure gelöst. Zu der circa 50° warmen Lösung wurden 2 g Chromsäure, in 10 ccm Wasser gelöst, portionsweise zugefügt, und dann das Gemenge sechs Stunden auf dem kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln

erwärmte. Zu der grünen Lösung wurde jetzt die zehnfache Menge Wasser hinzugefügt. Nach einigen Stunden hatte sich die gebildete Säure in hellgelben Nadelchen ausgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt und mit überschüssiger Sodalösung einige Zeit digerirt. Der grösste Theil der rohen Säure ging in Lösung. Der Rückstand erwies sich, seinem Schmelzpunkte zufolge, als unverändertes Tolazon. Aus der dunkelbraunen Lösung des Natriumsalzes der entstandenen Säure wurde dieselbe durch Zusatz von verdünnter Essigsäure kry stallinisch ausgeschieden. Die Ausbeute betrug nach Abzug des nicht oxydirten Tolazons ungefähr 70 pCt. Bis 290° erhitzt liess die erhaltene Säure keine Veränderung wahrnehmen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$

Procente: C 70.59, H 4.20.

Gef. » » 70.38, H 4.55.

Die Verbindung ist mithin eine Methylphenazoncarbonsäure und besitzt diese Constitution:



Die Säure löst sich leicht in Alkalien und Erdalkalien auf. Die gebildeten Salze zeigen keine charakteristischen Eigenschaften. Das Silber- und Kupfersalz sind gelatinös, schwer löslich in Wasser und von gelbgrüner Farbe. Die Salze der Eisengruppe besitzen eine ziemliche Löslichkeit in Wasser. Durch ihre Schwerlöslichkeit bemerkenswerth sind das Zink- und Cadmiumsalz; beide sind selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich, das Cadmiumsalz ist sogar nahezu unlöslich; ihre Farbe ist gelblichbraun. Durch verdünnte Essigsäure werden die beiden Salze in der Kälte nicht verändert; beim Kochen aber wird die Monocarbonsäure in Freiheit gesetzt.

Versuche zur Darstellung der Phenazondicarbonsäure waren bislang ohne Erfolg.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule
zu Berlin.