

rosindulin, sowie einigen Eurhodinen, nicht sofort dissociiren, so ist allerdings die Antwort nicht leicht. Sie liegt vermuthlich in der Additionsfähigkeit der Parachinongruppe, vielleicht auch darin, dass das Phenazinmolekül durch Anlagerung von Phenyl an ein Stickstoffatom mehr pyridinartig wird. Jedenfalls giebt die Azoniumtheorie hierüber keinen bessern Aufschluss. Ich war nämlich in der Lage, nicht weniger wie 4 Salze von sog. Azoniumbasen auf ihr Verhalten gegen Sodalösung zu prüfen, und zwar die Substanzen, welche durch Einwirkung von Benzil, β -Naphthochinon, sowie von Phenanthrenchinon¹⁾ auf *o*-Amidodiphenylamin entstehen, sowie das analoge Product aus β -Naphthochinon und *o*-Amidoditolylamin. Alle 4 salzsauren Salze werden mit verdünnter Sodalösung sofort zersetzt, indem sich fast quantitativ die betr. Basen abscheiden. Die Dissociation der Carbonate von Basen hängt eben ausser von der Basicität auch von andern Factoren, wie Wasserlöslichkeit der betr. Körper ab.

Zum Schluss fasse ich noch einmal die Gründe zusammen, welche zu Gunsten der Parachinonform der Safranine etc. sprechen: 1. Die Entstehung derselben aus den Indaminen; 2. die leichte Ueberführbarkeit in Anilide etc., welche an den Uebergang des *p*-Chinons in Chinonanilid erinnert; 3. Aposafraon enthält kein Hydroxyl; 4. Safanol enthält nur ein einziges Hydroxyl; 5. Aposafraon ist eine schwache Base; 6. in den Salzen des Aposafranins lässt sich keine freie Amidogruppe nachweisen; 7. eine Anhydrisirung im Sinne der Nietzki'schen Annahme zwischen Ammoniumhydroxyd und Amidogruppe in der Metastellung ist unwahrscheinlich.

340. Otto Fischer: Ueber Phenazinbildungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor etwa 3 Jahren theilte ich gemeinschaftlich mit O. Heiler (diese Berichte 26, 383) mit, dass *o*-Amidodiphenylamin (Phenyl-*o*-phenylendiamin) mit Bleioxyd in Phenazin übergeht.

Es schien Aussicht vorhanden, diese Synthese auch zur Darstellung von anderen Phenazinderivaten zu verwenden. In der That ist dies der Fall. So hat Hr. Albert Lewy im hiesigen Institut das bekannte, aus Brenzcatechin und *o*-Toluyldiamin zuerst gewonnene Toluphenazin vom Schmp. 117° (s. diese Berichte 19, 726) aus *o*-Amidophenyltolylamin synthetisirt. Diese Base wurde durch Reduction

¹⁾ Eine Probe dieses Salzes, welches unter dem Namen »Flavindulin« bekannt geworden ist, verdanke ich Hrn. C. Schraube.

des *o*-Nitrophenyltoluidins von Schöppf (diese Berichte 23, 1842) mittels alkoholischem Schwefelammon unter Druck bei 120° gewonnen. Sie krystallisirt aus wenig Lignoïn in Tafeln, welche sich am Licht etwas rosa färben, und schmilzt bei 76—77°. Mit Eisenchlorid giebt sie eine purpurrothe Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

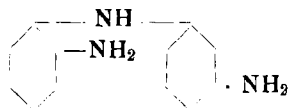
Procente: N 14.14.

Gef. » » 14.35.

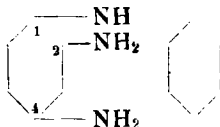
Dieses *o*-Amidophenyl-*p*-tolylamin ist ziemlich beständig gegen Bleioxyd. Um dasselbe in das Azin überzuführen, genügt es nicht, es mit Bleioxyd aus einer Retorte zu destilliren, da hierbei der grösste Theil des Amins unverändert übergeht. Man destillirt daher zweckmässig über eine zu schwacher Rothgluth erhitzte, etwa 10 cm lange Schicht von Bleioxyd. Das übergehende halbfeste, gelbgefärbte Destillat wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei das Toluphenazin in feinen gelben Nadeln gewonnen wird. Durch Schmelzpunkt sowie die charakteristische Reaction mit conc. Schwefelsäure wurde es mit dem *p*-Toluphenazin identificirt.

p-Amidophenazin.

Dieses vor längerer Zeit von E. Hepp und mir gewonnene schöne Product haben neuerdings R. Nietzki und Bauer¹⁾ durch Oxydation des Diamidodiphenylamins von folgender Constitution



erhalten, während es den Genannten nicht gelang, dieses Amidophenazin aus Diamidodiphenylamin zu gewinnen, welches beide Amidgruppen in demselben Benzolkerne enthält. Dieses Diamidodiphenylamin besitzt, der Synthese gemäss, die Constitution

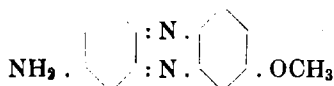


Diese Thatsache schien Nietzki so auffallend, dass er am Schluss der betr. Abhandlung den Satz aufstellte: »Azinbildung tritt ein, wenn in beiden Kernen je eine Para- und eine Orthostelle besetzt ist etc. Ist der eine Kern frei oder nur in meta substituirt, wie beim Diamidodiphenylamin (aus 1. 2. 4. Bromdinitrobenzol und Anilin erhalten, also von der Constitution 1. 2. 4. s. oben), so findet weder Indamin- noch Azinbildung statt.« Dies trifft jedoch nicht zu, wenn man das von

¹⁾ Diese Berichte 28, 2979.

Heiler und mir angegebene Oxydationsverfahren benutzt. Nach diesem Verfahren lässt sich das 1. 2. 4. Diamidodiphenylamin so schön zum Amidophenazin oxydiren, dass Hr. E. Besthorn, der mir diese Bildungsweise mittheilte, der Ansicht ist, sie eigne sich sogar zu einem Vorlesungsversuch. Mein Freund E. Besthorn hat sich schon vor längerer Zeit mit dem Reductionsproduct des C. Clemm'schen Dinitrodiphenylamins beschäftigt. Dasselbe wurde mit 10 Theilen Bleioxyd innig gemischt und über freier Flamme erhitzt. Es gewährt allerdings einen schönen Anblick, wenn man die dabei auftretenden feurigrothen Dämpfe in einen geräumigen Kolben treten lässt. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Sublimat wurde durch Vergleich mit dem aus Diamidophenazin entstehenden Monamin identificirt. Der Schmelzpunkt des aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirten Amidophenazins lag bei beiden Präparaten gleich, und zwar bei 274° , also etwas höher als früher von E. Hepp und mir angegeben (265°).

Sym. *p*-Amidomethoxyphenazin.



Dieses schöne Product wurde auf analogem Wege aus Dinitro-*p*-methoxydiphenylamin dargestellt. Die betreffenden Versuche hat auf meine Veranlassung Hr. W. Reess ausgeführt. Kocht man 1 Mol. Bromdinitrobenzol mit 2 Mol. *p*-Anisidin bei Gegenwart von Alkohol etwa $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden, so scheidet die dunkelrothe Lösung bereits während des Kochens den Dinitrokörper in prachtvollen scharlachrothen Krystallen ab. Derselbe ist schwerlöslich in Alkohol, leichter in Benzol und wird zweckmässig aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, wobei grosse spiessige Krystalle vom Schmp. 141° gewonnen werden.

Der Nitrokörper wurde mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol gekocht. Bei Portionen von 10 g dauert der Reductionsprozess etwa 15 Minuten. Nach dem Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz in farblosen krystallinischen Aggregaten ab. Dasselbe wurde mit conc. Natroulauge zersetzt und die Base wiederholt mit Aether oder besser noch heiss mit Benzol ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden auf gepulvertes Aetzkali gegossen und die Lösung klar absitzen lassen. Man erhält nach geeigneter Concentration der Lösungen das Diamidoproduct in farblosen Tafeln, die sich meist zu concentrischen Aggregaten zusammenfügen. An der Luft färbt sich die Base in feuchtem Zustande leicht etwas violett. Sie ist beträchtlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Aether,

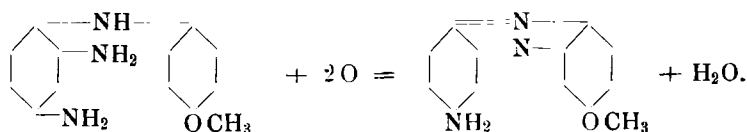
fast unlöslich in Ligroin und schmilzt bei 118—120°. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothe Färbung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O$.

Procente: C 68.1, H 6.1, N 18.3.

Gef. » » 68.07, » 6.3, » 18.2.

Zur Ueberführung in das sym. *p*-Amidomethoxyphenazin wurde die Base mit 10 Theilen Bleioxyd gemischt und in kleinen Portionen (je $\frac{1}{2}$ g Base enthaltend) aus Reagensröhrchen über freier Flamme erhitzt. Die schönen rothen Dämpfe condensiren sich in der Vorlage rasch zu rothgelben Nadelchen. Der Körper lässt sich aus heissem Wasser, sowie aus verdünntem Alkohol in schönen röthlichgelben Nadeln vom Schmp. 216—217° gewinnen. Er bildet orangerothe Salze.



2.4-Diamido-*p*-methoxy-
diphenylamin

sym. Amidomethoxyphenazin.

Demgemäss dürfte diese Substanz der Methyläther des von R. Nietzki und Simon (diese Berichte 28, 2975) erhaltenen Amidomethoxyphenazins (Schmp. 268°) sein.

341. C. Graebe und F. Ullmann: Ueber Bildung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Anschliessend an die Synthesen des Flurenons aus *o*-Aminobenzophenon und des Carbazols aus *o*-Aminodiphenylamin haben wir das Biphenylenoxyd in analoger Weise erhalten. Als Ausgangsmaterial diente der bisher nicht bekannte und in der folgenden Arbeit beschriebene *o*-Aminophenyläther. Das Chlorhydrat desselben, in wässriger Lösung diazotirt, liefert eine beim Kochen mit Wasser sich nur sehr langsam zersetzende Diazoverbindung. Selbst nach zehnstündigem Kochen war nur wenig einer harzigen Substanz ausgeschieden und enthielt die Lösung noch unveränderte Diazoverbindung; sie lieferte mit β -Naphtol noch einen Azofarbstoff. Es wurde daher die Lösung der Diazoverbindung zu einer bis zum beginnenden Sieden erhitzten 50procentigen Schwefelsäure zutropfen gelassen; sofort trat heftige