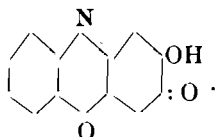


## 385. F. Kehrman n und H. Bürgin:

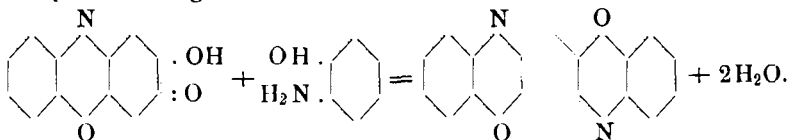
## Synthese von Dioxazinderivaten.

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einer Reihe von Jahren haben Kehrman n und Messinger<sup>1)</sup> eine synthetische Methode zur Darstellung von Oxazonderivaten mitgeteilt, welche auf der Condensation von Oxyparachinonen mit Orthoaminophenolen beruht. Die Anwendung der symmetrisch constituirten Dioxychinone der Benzolreihe führte zu Oxyphenoxazonen des folgenden Typus:

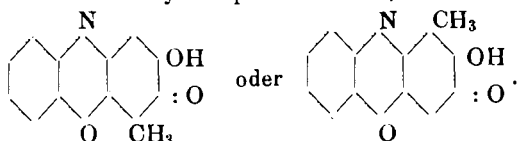


weil unter den benutzten Versuchsbedingungen das betr. Dioxychinon nur mit einem Molekül Aminophenol reagirte. Es war jedoch vorauszusehen, dass es bei geeigneter Wahl der Bedingungen gelingen werde, die erhaltenen Oxyphenoxazone mit einem zweiten Molekül Orthoaminophenol zu condensiren und so auf dem Wege der glatten Synthese zum Triphenyldioxazin und seinen Analogen zu gelangen, entsprechend folgendem Schema:



Da das Triphenyldioxazin selbst auch durch blosse Oxydation des Orthoaminophenols entstehen kann und dessen Synthese auf dem eben bezeichneten Wege nicht ganz eindeutig gewesen wäre, so haben wir zur Durchführung unserer Idee das Dioxytoluchinon gewählt, welches nach den Angaben von Zincke und Hagen<sup>2)</sup> sich leicht in genügender Menge erhalten lässt. Dieses Chinon liefert mit einem Molekül Orthoaminophenol sehr glatt Oxytoluphenoxazon, welches sich beim Zusammenschmelzen mit einem zweiten Molekül Aminophenol und überschüssiger Benzoëssäure zu dem gewünschten Methyltriphenyldioxazin condensirt.

## Oxytoluphenoxazon,



2 g Dioxytoluchinon werden in siedendem Wasser gelöst, 5 g salzsaures Orthoaminophenol hinzugefügt und eine halbe Stunde auf dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2375.<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1555.

Wasserbade erhitzt. Man erhält schnell eine Ausscheidung langer brauner Nadeln, welche abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt werden.

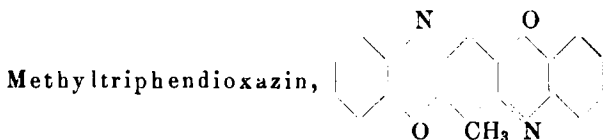
Der Körper erscheint so in glänzenden, braunrothen, prismatischen Krystallen, welche scharf bei  $215-216^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe lösen. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Eisessig sind gelbroth und nicht fluorescirend. Die Ausbeute an Rohproduct ist quantitativ, diejenige an gereinigtem beträgt 80—90 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde fein gepulverte, bei  $110-120^{\circ}$  getrocknete Substanz verwendet.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9NO_3$ .

Procente: C 68.72, H 3.96.

Gef. » » 68.25, » 4.24.

Welches von beiden theoretisch möglichen stellungsisomeren Oxazonderivaten des Dioxytoluchinons vorliegt, lässt sich einstweilen nicht entscheiden, ist auch für die hier behandelte Frage ohne Bedeutung, da beide Isomere durch Condensation mit *o*-Aminophenol ein und dasselbe Dioxazin liefern müssen.



1 g Oxytoluphenoxazon, 2 g *o*-Aminophenolchlorhydrat und 20 g Benzoëssäure werden im Paraffinbade rasch bis zum Sieden der Säure erhitzt, wobei die anfangs gelbrothe Schmelze schnell sehr dunkelroth wird. Nach einmaligem minutenlangen Aufkochen der Benzoëssäure ist die Reaction beendet. Zu langes und zu starkes Erhitzen führt leicht zur theilweisen Verkohlung des Productes.

Die erstarrte und gepulverte Masse wird in Alkohol aufgenommen, mit Ammoniak und Wasser gefällt, der rothbraune Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Eisessiglösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt, nochmals mit Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet und schliesslich aus Toluol umkrystallisirt. Man erhält so kleine dunkelrothe Kryställchen mit grünem Metallglanz, deren Schmelzpunkt nicht bestimmbar war, und welche sich von dem Triphendioxazin hauptsächlich durch ihre bedeutendere Löslichkeit in Benzol, Toluol, Nitrobenzol und Eisessig unterscheiden. Die Lösungen in Benzol und Toluol sind gelblich-roth mit sehr starker grüner Fluorescenz, engl. Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer, Eisessig mit braunvioletter Farbe.

Zur Analyse wurde bei  $120^{\circ}$  getrocknete fein gepulverte Substanz verwendet.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 76.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » » 75.70, » 4.07, » 8.78.

Es lässt sich voraussehen, dass man durch Einführung weiterer Methylgruppen in das Molekül des Triphenyldioxazins zu noch leichter löslichen Producten wird gelangen können. Da die hier mitgetheilte Synthese die Darstellung beliebiger Derivate gestattet, so soll die Arbeit in der angedeuteten Richtung fortgesetzt werden.

Genf, Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

### 386. J. Tscherniac: Einige Bemerkungen zu der Abhandlung »Zur Darstellung des Bromcyans etc.« von Roland Scholl.

(Eingegangen am 5. August.)

Durch die unter obigem Titel erschienene Abhandlung<sup>1)</sup> sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen gezwungen:

Die Methode, welche ich im Jahre 1874 für die Reindarstellung von Monobromderivaten primärer Nitrokörper ausgearbeitet habe, war aus gewissen Betrachtungen hervorgegangen, welche ich damals ausführlich dargelegt habe<sup>2)</sup> und die zu dem Schlusse geführt hatten, dass zur Erzeugung der bromärmeren Monobromderivate ein Ueberschuss von Brom nothwendig sei. In ihrer praktischen Ausführung ist diese Methode dadurch gekennzeichnet, dass das Natriumsalz allmählich in das Brom hineingetragen wird, während früher die umgekehrte Reihenfolge üblich war. Jedoch sind auch andere Arbeitsweisen nicht ausgeschlossen. Das Wesentliche an meiner Methode bleibt aber das Princip: das Halogen dem Nitrosalz gegenüber in beständigem Ueberschuss zu halten. So lange dieses Princip beibehalten wird, bleibt die Methode bestehen, welche Aenderungen man auch in der praktischen Ausführung derselben einführen mag.

Dass Hrn. Scholl dieser Umstand entgangen ist, ist um so auffallender, als er bei der Beschreibung des von ihm empfohlenen Verfahrens zur Darstellung von Bromcyan, die Wichtigkeit der Reihenfolge, in welcher die Reagentien in Wirkung gebracht werden, wohl erkannt und ausgesprochen hat. Er äussert sich hierüber wie folgt:

»Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man Cyankalium und Brom in umgekehrter Reihenfolge zur Reaction bringt, also das Cyankalium in das Brom einträgt, so dass eine Einwirkung des gebildeten Bromcyans auf überschüssiges Cyankalium ausgeschlossen bleibt«, mit anderen Worten also: wenn man das Princip zur Anwen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1822.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 916.