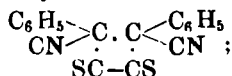


Dithio-diphenyl-tetramethylen-dinitril.



lange, gelbe Nadeln aus verdünntem Aceton, Schmp. 174°.

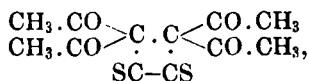
0.1874 g Sbst.: 0.4637 g CO₂, 0.060 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 0.2602 g BaSO₄.

C₁₈H₁₀N₂S₂. Ber. C 67.92, H 3.14, S 20.12.

Gef. » 67.49, » 3.63, » 19.84.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur sehr gering, da bei der Darstellung des Natriumbenzylcyanids grosse Schwierigkeiten zu überwinden sind. Dieser Umstand gestattet vorläufig auch das Studium von Derivaten nicht.

Dithio-tetraacetyl-tetramethylen.



entsteht ebenfalls nur in geringer Menge aus Natriumacetylaceton, Schwefelkohlenstoff und Brom. Goldgelbe Prismen aus Eisessig. Schmp. 230°. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In guter Ausbeute wird es aus Natriumacetylaceton und Thiophosgen erhalten.

0.2119 g Sbst.: 0.3907 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.2040 g Sbst.: 0.3413 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂S₂O₄. Ber. C 50.70, H 4.22, S 22.54.

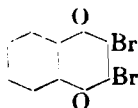
Gef. » 50.30. » 4.48, » 23.01.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

161. S. Lindenbaum: Einwirkung von 2,3-Dibrom- α -Naphtochinon auf *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, sowie einige neue Derivate des α , β -Naphthophenazins.

(Eingegangen am 2. April 1901.)

Im Anschluss an seine Arbeiten¹⁾ über die Farbreactionen halogenirter Indone und Chinone gegen Malonester und ähnliche Verbindungen veranlasste mich Hr. Geheimrath C. Liebermann die Einwirkung der drei Phenylendiamine auf das 2,3-Dibrom- α -Naphtochinon



¹⁾ Diese Berichte 31, 2903 [1898]; 32, 260, 916 [1899]; 33, 566 [1900].

zu studiren. Namentlich schien es von Interesse, das Verhalten der Orthodiamine kennen zu lernen, wegen der Möglichkeit neuer Ringbildungen sowohl mittels der beiden Bromatome als mittels je eines Broms und eines Chinonsauerstoffs. Die Resultate dieser Arbeiten lege ich im Folgenden kurz nieder.

Während die Reactionen der malonesterartigen Verbindungen mit halogenirten Indonen und Chinonen nur unter Mitwirkung von Natriumalkoholat vor sich gehen, vermögen Basen auch ohne das Letztere die Halogenatome des Chinonkernes auszutauschen. So liess Plagemann¹⁾ das dem obigen Dibrom- entsprechende Dichlor- α -Naphtochinon auf primäre und secundäre aliphatische und aromatische Amine einwirken, wobei stets ein Chloratom durch einen Basenrest substituiert wurde; so stellte ferner Miller²⁾ aus Dibrom- α -Naphtochinon und Anilin in alkoholischer Lösung das 2-Brom-3-Anilino- α -Naphtochinon dar.

Ganz ähnlich verhalten sich auch die Phenylendiamine. Schüttelt man z. B. eine alkoholische Suspension von Dibromnaphtochinon mit *p*-Phenylendiamin, so bilden sich bald tiefblaue Kryställchen des Condensationsproductes.

Der Umstand, dass sich das oben erwähnte Bromanilidonaphtochinon bezw. das analoge Chlorderivat in Alkali mit intensiv violetter Farbe löst, erinnerte mich lebhaft an die Farbreactionen der Halogenchinonmethylenverbindungen von Liebermann, und ich versuchte daher, ob sich nicht die Phenylendiamin-Condensationsproducte durch Vermittlung von Natriumalkoholat auf ebenso glatte und interessante Weise darstellen liessen wie diejenigen der Methylenverbindungen mit halogenirten Indonen und Chinonen.

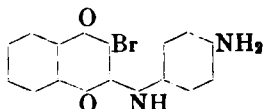
Diese Methode führte mich in der That zum Ziel, und deshalb schliesst sich die Einwirkung der Phenylendiamine auf Dibromnaphtochinon direct an die eingangs erwähnten Arbeiten Liebermann's an, um so mehr, als auch bei den in Folgendem zu beschreibenden Reactionen lebhaft Farbbildung auftrat.

p- und *m*-Phenylendiamin tauschen, wie zu erwarten war, ein Bromatom gegen den Basenrest aus, unter Bildung von 2-Brom- α -Naphtochinon-3-*p*-Phenylendiamin und 2-Brom- α -Naphtochinon-3-*m*-Phenylendiamin.

Es gelang nur mit ihnen nicht, ebenso wenig wie es Plagemann¹⁾ gelungen war, auch das zweite Bromatom zur Reaction zu bringen.

¹⁾ Diese Berichte 15, 484 [1882].

²⁾ Journ. der russ. chem. Ges. 16, 420 [1884].

2-Brom- α -Naphtochinon-3-*p*-Phenylendiamin.

Man wendet zur Darstellung der Verbindung auf 1 Mol. Chinon nicht 2 Atome Natrium, sondern besser nur 1 Atom an, sodass sich also nicht das Natriumsalz, sondern gleich die freie Verbindung bildet.

1 Atom-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. *p*-Phenylendiamin werden in wenig Alkohol gelöst, bis beinahe zum Sieden erhitzt und 1 Mol.-Gew. Dibromnaphtochinon zugegeben. Man erhitzt $\frac{1}{4}$ Std. zum Sieden. Schon in der Hitze scheidet sich die Verbindung krystallisirt ab. Ausbeute gut.

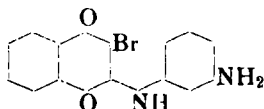
Tiefblaue, glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmilzt noch nicht bei 350°. Schwer löslich in Aether, Ligroin, Benzol, leichter in heissem Alkohol und Eisessig. In Natriumalkoholat mit prächtig blauer Farbe löslich.

0.2111 g Sbst.: 0.4323 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.2248 g Sbst.: 0.1219 g AgBr. — 0.2167 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 765.3 mm).

C₁₆H₁₁O₂N₂Br. Ber. C 55.96, H 3.23, Br 23.30, N 8.18.

Gef. » 55.86, » 3.80, » 23.08, » 7.99.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit purpurrother Farbe, wobei sie sich unter Bildung von Bromoxynaphtochinon spaltet, das durch Wasser gefällt werden kann.

2-Brom- α -Naphtochinon-3-*m*-Phenylendiamin.

3 g Dibromnaphtochinon (1 Mol.) und 2.1 g *m*-Phenylendiamin (2 Mol.) in 25 ccm absolutem Alkohol werden mit 0.45 g Natrium (1 Mol.) in 20 ccm absolutem Alkohol allmählich unter Umrühren und Kühlung mit Wasser versetzt. Farbe roth, braun, schliesslich prachtvoll violett. Nach 25 Minuten wird filtrirt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der rothe, amorphe Niederschlag wird mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Kupferfarbene, metallglänzende Blättchen. Schmp. 194—195°. Löslichkeit wie bei der vorigen Verbindung. In Natriumalkoholat und alkoholischem Kali mit schön violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Letztere Lösung giebt ebenfalls beim Verdünnen mit Wasser Bromoxynaphtochinon.

0.1804 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1769 g Sbst.: 14.6 ccm N (25.5°, 759.4 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1005 g AgBr.

$C_{16}H_{11}O_2N_2Br$. Ber. C 55.96, H 3.23, N 8.18, Br 23.80.

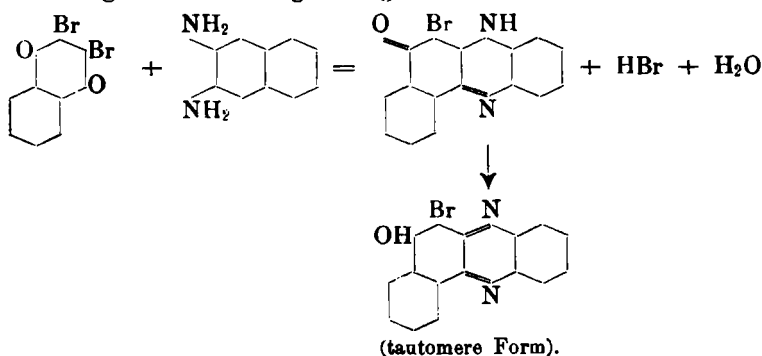
Gef. » 56.10, » 3.76, » 7.91. » 23.45.

Aus Dibromnaphtochinon und *o*-Phenylendiamin entsteht ein Derivat des α,β -Naphtophenazins, und zwar das

5-Brom-6-Oxy- α,β -Naphtophenazin¹⁾

oder 5-Brom- α -Naphteurhodol,

nach folgender Reaktionsgleichung:



Im Folgenden wird stets die »tautomere Form« angewandt, welche allein die eigenthümlichen Reactionen der Verbindung erklärt.

Die oben geschilderte Reaction ist nicht neu. Das entsprechende Chlorderivat haben Zincke und Schmidt²⁾ aus Dichlornaphtochinon und *o*-Phenylendiamin erhalten, allerdings in neutraler alkoholischer Lösung, während ich mit Natriumalkoholat gearbeitet habe. Zincke und Schmidt haben das Chloroxynaphtophenazin nicht weiter verfolgt.

Bromoxynaphtophenazin: 3 g Dibromnaphtochinon (1 Mol.) und 1 g *o*-Phenylendiamin (1 Mol.) in 25 ccm absolutem Alkohol werden mit 0.45 g Kalium (1 Mol.) in 15 ccm absolutem Alkohol schnell unter Rühren versetzt. Die prächtig rothe Lösung filtrirt, angesäuert und mit 10 ccm Wasser verdünnt. Die als rother, amorpher Niederschlag ausgefallene Verbindung wird mit Alkohol und Wasser bis zum Verschwinden der Halogenreaction gewaschen und ist analysenrein.

Amorphe, schön rothe Verbindung, Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Krystallisirt aus Phenol in prachtvollen, rothen, metallglänzenden Schuppen. Veränderung durch Lösen in Nitrobenzol wird weiter unten beschrieben. Kein scharfer Schmp., zersetzt sich von 230° an. Spielend löslich in Natriumalkoholat, alkoholischem und wässrigem Alkali und Ammoniak. Aus der verdünnten Natronlösung fällt durch concentrirte Natronlauge das Natriumsalz in goldglänzenden

¹⁾ Neue Ortsbezeichnung s. diese Berichte 30, 2131 [1897].

²⁾ Ann. d. Chem. 286, 14 [1895].

den Schüppchen. In concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, fällt mit Wasser unverändert aus.

0.1758 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1755 g Sbst.: 13.5 ccm N (26°, 757.4 mm). — 0.1702 g Sbst.: 0.0998 g AgBr.

C₁₆H₉ON₂Br. Ber. C 59.06, H 2.79, N 8.64, Br 24.59.

Gef. » 58.96, » 3.46, » 8.56, » 24.95.

Natriumsalz. 0.5 g Bromoxynaphtophenazin werden in siedender verdünnter Sodalösung (10 g Natriumcarbonat in 100 g Wasser) gelöst, die rothe Lösung filtrirt und erkalten gelassen. Das Salz krystallisiert aus, wird abfiltrirt und auf Thon gestrichen. Es darf nicht mit Wasser gewaschen werden, weil es dann augenblicklich dissociirt. Daher stimmen vielleicht auch die Analysen nicht gut; immerhin kann aus denselben auf die Zusammensetzung C₁₆H₉ON₂Br Na + 2 H₂O geschlossen werden. Das exsiccatorgetrocknete Salz wurde zur Analyse verwendet.

0.1654 g Sbst.: 0.0282 g Na₂SO₄. — 0.1571 g Sbst.: 0.0766 g AgBr. — 0.1698 g Sbst.: 0.0178 g Wasserverlust.

C₁₆H₉ON₂BrNa + 2 H₂O. Ber. Na 6.02, Br 20.86, H₂O 9.40.

Gef. » 5.53, » 20.75, » 10.48.

Silbersalz. 0.5 g Bromoxynaphtophenazin, in 80 ccm Alkohol aufgeschwemmt, mit 15 ccm Ammoniak versetzt. Rothe Lösung filtrirt, heiss mit 1 g Silbernitrat in wenig Wasser gefällt. Das krystallinisch ausfallende Salz wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Ziegelrothes, krystallinisches Pulver.

0.1609 g Sbst.: 0.0706 g AgBr.

C₁₆H₉ON₂BrAg. Ber. Ag 24.98. Gef. Ag 25.20.

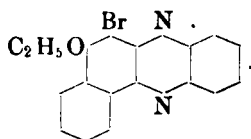
Das Bromoxynaphtophenazin hat nur noch sehr schwach basischen Charakter. Das Sulfat erhält man in Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure als rothe Nadelchen. Es dissociirt schon mit einem Tropfen Wasser und lässt sich schlecht zur Analyse bringen.

Acetylverbindung. Nach der Methode von Liebermann mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten. Seideglänzende, gelbliche Nadeln aus Eisessig. Schmp. 221°.

0.1701 g Sbst.: 0.0891 g AgBr.

C₁₈H₁₁O₂N₂Br. Ber. Br 21.78. Gef. Br 22.29.

5-Brom-6-Aethoxy- α , β -Naphthophenazin,



1 g Bromoxynaphtophenazin gelöst in Natriumalkoholat (0.1 g Natrium in 12 ccm absolutem Alkohol), filtrirt und mit Jodäthyl im

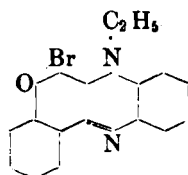
Ueberschuss am Kühler gekocht. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, wird wieder mit etwas Natriumalkoholat und Jodäthyl versetzt, wieder gekocht, und dies so lange fortgesetzt, bis die Natriumlösung keine Farbenänderung mehr bewirkt. Beim Erkalten scheidet sich der Aethyläther in Nadeln aus. Ausbeute 60—70 pCt. der theoretischen.

Ledergelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 173°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Aether, leicht in kaltem Chloroform.

0.1915 g Sbst.: 0.1050 g Ag Br.

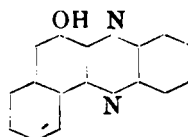
$C_{18}H_{13}ON_2Br$. Ber. Br 22.66. Gef. Br 22.80.

Leider gelang es mir nicht, auch den am Stickstoff äthylirten, tautomeren Aether, der also ein Bromäthylrosindon



wäre, zu fassen, wie es Kehrman und Messinger¹⁾ gelungen war, die Tautomerie des 6-Oxynaphtophenazins zu beweisen.

Ersetzt man in der zuletzt beschriebenen Reaction das Jodäthyl durch Benzylchlorid, so verläuft die Reaction wesentlich anders. Es entsteht eine bromfreie, gelbe, krystallinische, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, überhaupt ganz indifferente Verbindung, die noch nicht bei 300° schmilzt, und deren Analysenzahlen auf ein Oxynaphtophenazin, $C_{16}H_{10}ON_2$, bezw. die verdoppelte Formel oder auch auf eine Verbindung der Formel $C_{32}H_{18}O_2N_4$ schliessen lassen. Die Verbindung scheint mir übrigens identisch mit einem von Zincke²⁾ aus β -Naphteurhodol



erhaltenen, als »unlösliche Modification« des Eurhodols bezeichneten, Körper zu sein. Ueber die Constitution bestimmte Vermuthungen auszusprechen, ist vorläufig nicht möglich.

0.1508 g Sbst.: 0.4821 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1531 g Sbst.: 15 ccm N (18.5°, 758.5 mm).

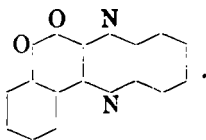
$C_{16}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.00, H 4.10, N 11.41.

$C_{32}H_{18}O_2N_4$. » » 78.32, » 3.70, » 11.45.

Gef. » 78.16, » 4.29, » 11.31.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2167 [1891].

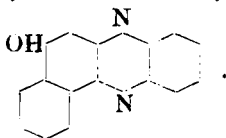
²⁾ Diese Berichte 26, 619 [1893].

5,6-Diketonaphtophenazin, Naphtophenazin- β -chinon,

Diese Verbindung, welche schon Zincke und Schmidt¹⁾ aus 5-Chlor-6-Oxy-Naphtophenazin und Zincke und Wiegand²⁾ aus 5,6-Dioxynaphtophenazin erhalten haben, entsteht aus Bromoxynaphtophenazin durch Auflösen in der dreifachen Menge Salpetersäure (1.5) und Fällen mit Wasser. Goldgelbe Nadeln aus Eisessig.

0.1643 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 769.7 mm).

$C_{16}H_8O_2N_2$. Ber. N 10.79. Gef. N 10.44.

6-Oxynaphtophenazin, α -Naphteurhodol,

Diese zuerst von Kehrman³⁾ erhaltene Verbindung entsteht auf eigenthümliche Weise aus Bromoxynaphtophenazin. Während Phenol allein gegen letzteres nicht reagirt, bildet sich beim Kochen mit Phenol und Schwefelsäure quantitativ das α -Naphteurhodol.

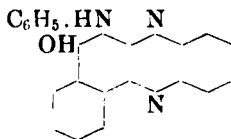
1 g Bromoxynaphtophenazin wird mit 10 ccm flüssigem Phenol und 1 ccm concentrirter Schwefelsäure 10 Minuten gekocht. Mit Alkohol verdünnt, mit Wasser gefällt.

Broncefarbene Nadeln aus Alkohol. Charakteristisches Natriumsalz.

0.1409 g Sbst.: 0.4022 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1479 g Sbst.: 0.4229 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.1342 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 752.5 mm). — 0.1630 g Sbst.: 16.2 ccm N (21.5°, 753.5 mm).

$C_{16}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.00, H 4.10, N 11.41.

Gef. » 77.87, 78.00, » 4.81, 4.63, » 11.19, 11.24.

5-Anilido-6-Oxy- α,β -Naphtophenazin, 5-Anilido- α -Naphteurhodol.

1 g Bromoxynaphtophenazin wird mit 20 ccm Anilin und 40 ccm Alkohol am Kühler gekocht, bis sich Alles gelöst hat. Filtrirt und

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 57 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 286, 79 [1895].

³⁾ Diese Berichte 23, 2451 [1890]

mit mehr Alkohol versetzt. Das Anilid scheidet sich in rothen Nadeln aus. Ausbeute fast quantitativ.

Rothe Nadeln aus Eisessig, zinnberrothe Blättchen aus Benzol. Schmp. 210—220°. Unlöslich in Aether, schwer in Alkohol, leichter in Benzol, Toluol, Eisessig. Prachtvoll violett löslich in Natriumalkoholat und alkoholischem Alkali, nicht löslich in wässrigem Alkali.

0.1529 g Sbst.: 0.4385 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 16.9 ccm N (22.5°, 759 mm).

C₂₃H₁₅ON₃. Ber. C 78.28, H 4.48, N 12.49.

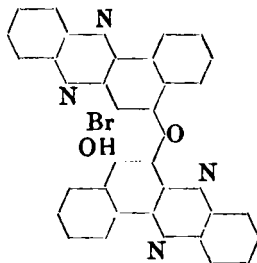
Gef. » 78.23, » 4.85, » 11.89.

Diacetylderivat. Gelbe Krystalle aus Alkohol + Wasser. Schmp. 226°.

0.1640 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 768.6 mm).

C₂₆H₁₉O₃N₃. Ber. N 10.00. Gef. N 9.49.

Bromoxydinaphthophenazinoxyd.



Diese Verbindung bildet sich, wenn man 1.1 g Bromoxynaphtophenazin mit 15 ccm Nitrobenzol erhitzt. Zunächst löst sich Alles, plötzlich kocht die Flüssigkeit unter Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen auf und erstarrt zu einem Krystallbrei. Die Verbindung wird aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt und das Letztere mit absolutem Aether ausgewaschen.

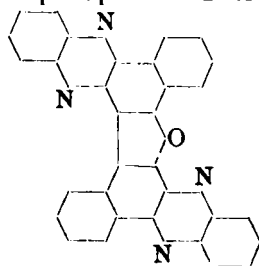
Braunviolette Nadeln. Schmilzt bei 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkali. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Letzterem momentan, sowie allmählich mit Wasser und Alkohol zu der folgenden Verbindung (s. u.)

0.1528 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 759.5 mm). — 0.1847 g Sbst.: 0.0614 g AgBr.

C₃₂H₁₇O₂N₄Br. Ber. C 67.46, H 3.01, N 9.86, Br 10.04.

Gef. » 67.46, » 4.03, » 9.89, » 14.15.

Dinaphtophenazinfuran,



0.8 g Bromoxydinaphtophenazinoxid werden mit einer Lösung von 0.3 g Natrium in 30 ccm Alkohol gekocht. Momentan geht die braune Verbindung in eine gelbe, flockige über. Mit heissem Wasser gewaschen.

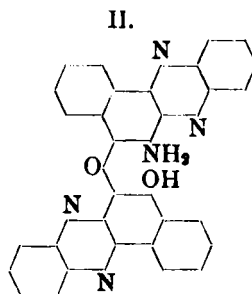
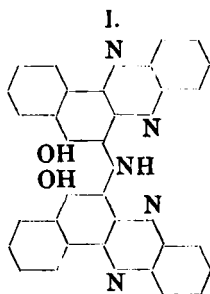
Prachtvoll grüngelbe Nadeln aus siedendem Nitrobenzol. Schmp. über 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1672 g Sbst.: 0.4954 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1631 g Sbst.: 17.2 ccm N (22.5°, 755 mm).

C₃₂H₁₆ON₄. Ber. C 81.31, H 3.42, N 11.89.

Gef. » 80.82, » 3.95, » 11.90.

Dioxydinaphtophenazinimid (I), bezw. Aminooxydinaphtophenazinoxid (II).



Während Bromoxynaphtophenazin gegen Ammoniak in der Kälte beständig ist, reagiert es damit in der Hitze. Es entsteht nicht, wie zu erwarten wäre, das kürzlich von Kehrman¹⁾ dargestellte 5-Amino-6-Oxy-Naphtophenazin, sondern zwei Moleküle reagieren gegen Ammoniak entweder so, dass die beiden Bromatome mit zwei Ammoniakwasserstoffen austreten (I), oder so, dass zunächst gebildetes Aminooxynaphtophenazin auf unverändertes Bromoxynaphtophenazin in statu nascendi wirkt unter Abspaltung von Bromwasserstoff (II). Aus weiter unten zu erörternden Gründen möchte ich Formel II den Vorzug geben.

0.5 g Bromoxynaphtophenazin werden gelöst in einer Mischung von 185 ccm Alkohol und 15 ccm gesättigtem alkoholischem Ammo-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3071 [1900].

niak. Filtrirt, auf dem Wasserbade eben zum Sieden erhitzt und dann sich selbst überlassen. Abscheidung von feinen Nadelchen. Abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, bei 90° getrocknet.

Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser. Olivgrüne Nadelchen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Benzol, Toluol. Färbt sich beim Erhitzen blau und schmilzt nicht bei 300°. Verhalten gegen Nitrobenzol s. u.

0.1561 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 0.4408 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 17.9 ccm N (22.5°, 767.1 mm).

C₃₂H₁₉O₂N₅ + H₂O Ber. C 73.37, H 4.05, N 13.41.

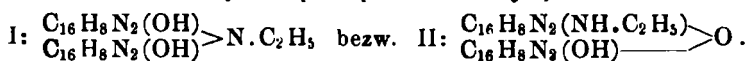
Gef. » 72.92, 73.41, » 4.30, 4.18, » 13.36.

Eine Wasserbestimmung ist nicht auszuführen, da das Wasser erst bei hoher Temperatur fortgeht, wobei sich die Verbindung weiter zersetzt (s. u.). Dieselbe Verbindung bildet sich auch aus dem oben beschriebenen Anilidooxynaphtophenazin, schon beim Stehen der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung in der Kälte, indem der Anilinrest abgespalten wird.

0.1546 g Sbst.: 0.4164 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 17.2 ccm N (23°, 757.4 mm).

Gef. C 73.47, 73.50, H 4.05, 4.13, N 13.56.

N-Aethyl-Dioxydinaphtophenazinimid bzw. Aethylaminoxynaphtophenazinimid,



2 g Bromphenazin in 100 ccm Alkohol werden mit 4 g Aethylaminlösung (33 pCt.) versetzt, die Lösung filtrirt und gekocht. Die Verbindung scheidet sich dann sofort aus. Abgesaugt, mit Alkohol gewaschen.

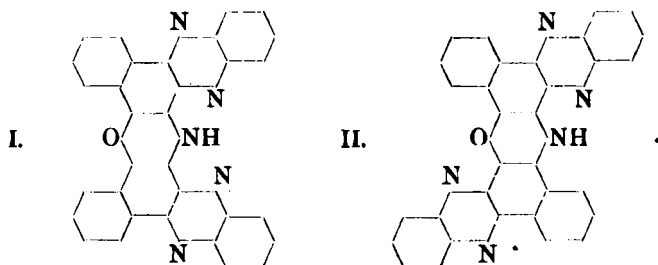
Olivgrüner, amorpher Körper. Eigenschaften wie der vorige.

0.1516 g Sbst.: 0.4231 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1509 g Sbst.: 17.7 ccm N (23°, 774 mm).

C₃₄H₃₃O₂N₅. Ber. C 76.50, H 4.35, N 13.16.

Gef. » 76.13, » 4.52, » 13.54.

Dinaphtophenazinnoxazin,



Diese Verbindung bildet sich aus den beiden vorigen, allmählich

und unvollständig beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, momentan und quantitativ beim Lösen in siedendem Nitrobenzol.

1.2 g der Verbindung $C_{32}H_{19}O_2N_5 + H_2O$ werden mit 35 ccm Nitrobenzol zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

1.2 g der Verbindung $C_{34}H_{23}O_2N_5$ werden zunächst mit Eisessig gekocht, wobei ein Theil der Verbindung umgewandelt wird. Darauf wird noch mit siedendem Nitrobenzol behandelt wie oben.

Das Dinaphtophenazinoxazin entsteht aus $C_{32}H_{19}O_2N_5 + H_2O$ durch Abspaltung von $2 H_2O$, aus $C_{34}H_{23}O_2N_5$ durch Abspaltung in Alkohol. Letztere Reaction würde allerdings der Regel widersprechen, nach der in secundären Aminen der Wasserstoff beweglicher ist als das Radical. Aber bei diesen hohen Molekülen kann eine Reaction schon einmal anders verlaufen als gewöhnlich. Aus dieser Abspaltung von Alkohol würde sich die Formel II der drei letzten Verbindungen herleiten.

Das Oxazin bildet schwarzblaue, glänzende Nadeln. Schmp. über 300° . Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

a) Aus $C_{32}H_{19}O_2N_5 + H_2O$: 0.1659 g Sbst.: 0.4768 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.1549 g Sbst.: 0.4463 g CO_2 , 0.0547 g H_2O . — 0.1502 g Sbst.: 18.4 ccm N (19.5° , 769.7 mm).

b) Aus $C_{34}H_{23}O_2N_5$: 0.1543 g Sbst.: 0.4434 g CO_2 , 0.0543 g H_2O . — 0.1434 g Sbst.: 17.8 ccm ccm N (20° , 770 mm).

$C_{32}H_{17}ON_5$. Ber. C 78.70, H 3.52, N 14.40.

Gef. » 78.40, 78.60, » 4.16, 3.95, » 14.29. (a)

» » 78.40, » 3.94, » 14.46. (b)

Zum Schluss sei bemerkt, dass das Dinaphtophenazinfuran und Dinaphtophenazinoxazin von allen bisher bekannten aromatischen Verbindungen die grösste Anzahl (neun) condensirte Kerne im Molekül enthalten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

162. C. N. Riiber: Eine Modification des Landsberger'schen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In diesen Berichten 81, 458 [1898] hat W. Landsberger ein Verfahren zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung veröffentlicht, welches seiner Einfachheit und Schnelligkeit wegen bald in den chemischen Laboratorien allgemeine Verwendung fand. Diese schöne Methode hat jedoch die Unannehmlichkeit, wie auch Landsberger