

keine Veränderung eintritt und erst beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Abscheidung von Chlorkalium erfolgt. Eine Abspaltung des stickstoffhaltigen Restes ist unter diesen Bedingungen nicht konstatierbar; dieselbe erfolgt vielmehr, wie bei dem Dimethyl-keten-triäthylum, erst beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck.

Ein quantitativ durchgeföhrter Versuch verlief folgendermaßen:

0.488 g Sbst. wurden mit 15 g rauchender Salzsäure 3 Stunden lang auf 120—130° im Schießrohr erhitzt; die erkaltete Flüssigkeit wurde vorsichtig alkalisch gemacht und destilliert. Wir erhielten 0.219 g salzaures Triäthylamin, d. s. 95% der Theorie.

Der angesäuerte und mit Äther extrahierte Destillationsrückstand lieferte nach der üblichen Aufarbeitung eine zähe Masse, die beim Kratzen mit dem Glasstäbe fest wurde und nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt der Mandelsäure (118°) zeigte.

Gegen Erhitzen mit Wasser unter Druck ist das Phenyl-chlor-keten-triäthylum beständig.

0.5 g Ketenium wurden mit 25 g Wasser zuerst 4 Stunden auf 120°, dann 2 Stunden auf 150—160° im Schießrohr erhitzt. Der erkaltete Rohrinhalt war mit Öltropfen durchsetzt und roch nicht nach Triäthylamin; der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand kristallisierte aus verdünntem Alkohol und zeigte dann den Schmp. (51°) des unveränderten Ausgangsmaterials.

Tübingen, im März 1909.

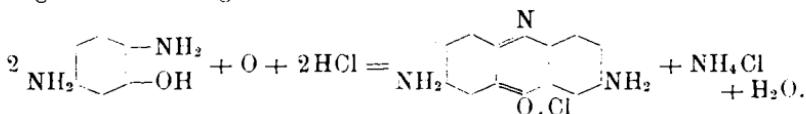
197. F. Kehrmann und W. Poplawski:
Über das Verhalten des Oxy-*p*-phenylen-diamins und seiner unsymmetrischen Dialkyl-Derivate bei der Oxydation mit Luft in essigsaurer Lösung.

(Eingegangen am 16. März 1909.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns beobachtet, daß durch Behandlung einer mit Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösung von Oxy-*p*-phenylen-diamin-Chlorhydrat mit Luft ein violettroter, stark fluoreszierender Farbstoff entsteht, allerdings in minimaler Ausbeute, da gleichzeitig in überwiegender Menge andere Nebenprodukte gebildet werden. Immerhin ist es gelungen, eine kleine Quantität des Farbstoffs zu isolieren und rein darzustellen, und der direkte Vergleich hat ergeben, daß hier nichts anderes vorliegt, als der dem Thionin analogen Oxazin-Farbstoff, welcher früher von Kehrmann und Saager¹⁾ durch Nitrieren und Reduzieren von Acetyl-phenazoxin erhalten worden

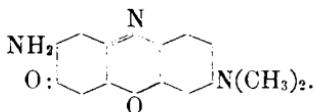
¹⁾ Diese Berichte 36, 477 [1903].

ist. Die Entstehung dieses Körpers aus Oxy-*p*-phenylenediamin durch Oxydation beweist nun bestimmt, daß die ihm früher¹⁾ wegen seiner großen Ähnlichkeit mit Thionin zugeschriebene Konstitutionsformel richtig ist. Die Bildung aus dem Oxy-*p*-phenylenediamin entspricht folgender Gleichung:

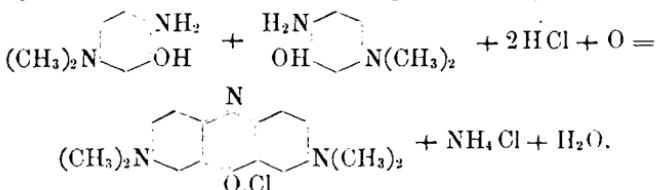


Der Eintritt beider Nitrogruppen in das Molekül des Acetylphenazoxins erfolgt demnach in Parastellung zum Stickstoff in beiden Benzolkernen.

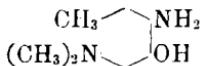
R. Möhlau²⁾ hat im Jahre 1892 die Oxydation des unsymm. Dimethyl-oxy-*p*-phenylenediamins in alkalischer Lösung studiert und die Bildung eines Oxazin-Farbstoffs beobachtet, welchem er die folgende Konstitutionsformel zuschreibt:



Führt man die Oxydation in schwach essigsaurer Lösung mit Luft-Sauerstoff aus, so entsteht, wie ich gemeinschaftlich mit Gorski feststellte, der dem Methylenblau entsprechende Oxazin-Farbstoff. Da Hr. Gorski das Studium desselben vorzeitig abzubrechen gezwungen war, hat Hr. Poplawski die Untersuchung zu Ende geführt. Die Oxydation verläuft recht glatt, entsprechend folgender Gleichung:



Hr. Poplawski hat ferner das unsymm. Dimethyl-oxy-*p*-tolylendiamin der Formel



der Luftoxydation in verdünnter essigsaurer Lösung unterworfen. Auch hier konnte die Bildung eines capriblauähnlichen Farbstoffs beobachtet werden, jedoch in so unbedeutender Menge, daß dessen Reindarstellung und Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

¹⁾ I. c. 479.

²⁾ Diese Berichte 25, 1055 [1892].

Experimenteller Teil.

3.6-Diamino-phenazoxonium-Salze aus Oxy-*p*-phenylen-diamin.

1 g. Oxy-*p*-phenylen-diamin-chlorhydrat¹⁾ wurde in $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst, 2 g Natriumacetat hinzugefügt und durch die auf dem Wasserbad erwärme Flüssigkeit Luft gesaugt. Die Lösung wird bald violett-rot und nimmt starke braunrote Fluorescenz an. Man setzt das Erwärmen und Durchsaugen von Luft fort, bis das Volumen noch etwa 50 ccm beträgt, filtriert dann von dem in ziemlicher Menge ausgeschiedenen, schwarzen, pulvigen Nebenprodukt ab und sättigt das abgekühlte Filtrat mit festem Kochsalz. Der Niederschlag wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit gesättigter Kochsalz-Lösung versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich einige Milligramm metallgrüner Nadelchen aus. Ein so dargestelltes Präparat zeigte sich durch Vergleich völlig identisch mit dem Chlorid des früher beschriebenen, durch Nitrieren und Reduzieren des Acetyl-phenazoxins erhaltenen 3.6-Diamino-phenazoxoniums.

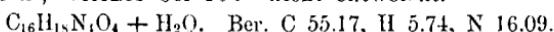
3.6-Tetramethyldiamino-phenazoxonium-Salze aus Oxy-*αs*-dimethyl-*p*-phenylen-diamin.

Die Bildung des Methylenblaus der Oxazin-Reihe verläuft im Gegensatz zu der des methylfreien niederen Homologen recht glatt und gibt leicht über 50% der theoretischen Ausbeute, wenn man folgendermaßen arbeitet:

Trägt man fein zerriebenes Nitroso-dimethyl-*m*-aminophenol in eine gekühlte Lösung der nötigen Menge Zinncchlorür in konzentrierter Salzsäure ein, so löst es sich rasch farblos auf. Nach einiger Zeit krystallisiert dann ein Zinndoppelsalz des Diamins in reichlicher Menge aus. Dieses wurde in Wasser gelöst, etwa 20 g in 500 ccm, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, filtriert, der gelöste Schwefelwasserstoff durch hindurchgesaugte Luft vertrieben, soviel krystallisiertes Natriumacetat hinzugefügt, daß sämtliche Salzsäure als Chlornatrium vorhanden war, und nun durch die sich schnell schön blau färbende Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Luft hindurchgesaugt oder geblasen, bis keine Zunahme der Intensität mehr erfolgte. Festes Natriumnitrat erzeugte nun eine reichliche Ausscheidung metallgrüner Nadeln des Nitrats des Farbstoffs, welche abgesaugt, in heißem Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz des gleichen Volumens gesättigter Natriumnitrat-Lösung erneut zur Ausscheidung gebracht wurden. Sie wurden schließlich nach dem Abfiltrieren und Waschen mit

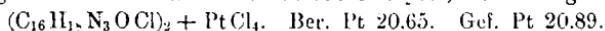
¹⁾ Diese Berichte 30, 2098 [1897].

wenig Wasser aus Alkohol umkristallisiert. So wurden schöne metallgrüne, lange Nadeln erhalten, welche schon in kaltem Wasser reichlich mit grünblauer Farbe löslich sind. Wie beim Methylenblau, ist die verdünnte wässrige Lösung bedeutend grünstichiger als die konzentrierte. Die Lösungen schmecken bitter und scheinen nicht zu fluorescieren. Tannierte Baumwolle wird in blauen Tönen angefärbt, welche ein wenig grüner sind wie die mit Methylenblau erhaltenen Färbungen. Kalte verdünnte Lösungen werden durch Ammoniak, Carbonate und sogar durch Ätzlaugen nicht gefällt. Die verdünnte, mit Lauge versetzte, blaue Lösung gibt an Äther nichts ab, verhält sich also genau wie Methylenblau. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz zeigte, daß dieses Nitrat, wie das so häufig bei Nitraten stark basischer Farbstoffe der Fall ist, ein Molekül Krystallwasser enthält, welches bei 100° nicht entweicht.



Gef. » 54.95, » 6.07, » 15.81.

Das Chloroplatinat fällt aus der wässrigen Lösung des Nitrats in Gestalt eines schwarzblauen mikrokristallinischen Niederschlags aus, der in Wasser ganz unlöslich ist. Es wurde zur Analyse¹⁾ bei 120° getrocknet.



Mülhausen i. Els., 14. März 1909. Städt. Chemie-Schule.

198. O. Hinsberg: Über α - und β -Acetanilid-disulfoxide.

(Eingegangen am 27. März 1909.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe²⁾, nehmen die organischen Sulfide und Disulfide beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte 1 resp. 2 Atome Sauerstoff auf und gehen dabei in Sulfoxide resp. Disulfoxide über. Eine Ausnahme von dieser Regel scheint — wie bereits beiläufig mitgeteilt wurde — das α - p , p' -Dithioacetanilid³⁾ zu machen; es nimmt, obgleich es 2 Atome Schwefel enthält, nur ein Atom Sauerstoff auf unter Bildung einer Verbindung,

¹⁾ Analyse des Hrn. Gorski. ²⁾ Diese Berichte 41, 2836, 4294 [1908].

³⁾ Ich habe in meinen Abhandlungen, diese Berichte 39, 2427 [1906] und 41, 626 [1908] das längst bekannte metastabile Dithioacetanilid vom Schmp. 215° als β -Verbindung von seinen Isomeren unterschieden. Es scheint nun zweckmäßiger, dieser Form den α -Index zu geben; die labile Form vom Schmp. 182° muß dann als β -Dithioacetanilid bezeichnet werden. Ich werde diese Bezeichnungsweise von jetzt ab durchführen. Also: α -Dithioacetanilid Schmp. 215°; β -Verbindung Schmp. 182°, γ -Verbindung Schmp. 120—122°.