

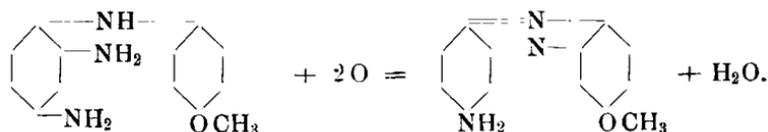
fast unlöslich in Ligroin und schmilzt bei 118—120°. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothe Färbung.

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*-methoxydiphenylamin

sym. Amidomethoxyphenazin.

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

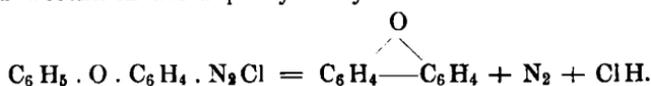
341. C. Graebe und F. Ullmann: Ueber Bildung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther.

(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 -Naphthol noch einen Azofarbstoff. Es wurde daher die Lösung der Diazoverbindung zu einer bis zum beginnenden Sieden erhitzten 50procentigen Schwefelsäure zutropfen gelassen; sofort trat heftige

Stickstoffentwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde dann der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein Körper über, der sich zuerst als Oel condensirte und dann sofort fest wurde und den charakteristischen Geruch des Biphenylenoxyds besass.

Aus verdünntem Alkohol wurden Krystallschuppen erhalten, welche bei 80—81° schmelzen, bei 287—288° destilliren und ein Pikrat liefern, dessen Schmelzpunkt bei 94—95° liegt. In Alkalien und Säuren ist die Verbindung nicht löslich. Die Diazoverbindung des *o*-Aminophenyläthers ist also in Biphenylenoxyd übergegangen. Die Ausbeute betrug etwa 30pCt. Auch die oben erwähnte harzige Substanz, welche beim Kochen der wässrigen Lösung in geringer Menge entstanden war, bestand wesentlich aus Biphenylenoxyd.



Das Auftreten eines *o*-Oxydiphenyläthers hatten wir bei diesen Versuchen nicht beobachtet.

Da in der früheren Arbeit des Einen von uns über pyrogene Biphenylbildung innerhalb des Moleküls die Entstehung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther nicht nachgewiesen war, so haben wir, um diese pyrogenen Synthesen zu vervollständigen, das Verhalten des Phenyläthers beim Durchleiten durch eine schwach rothglühende Röhre studirt. Die Glasröhre wurde etwas stärker erhitzt, wie es bei Elementaranalysen üblich ist. Es trat nur wenig freier Wasserstoff auf. Das Product wurde fractionirt; es destillirte zuerst Benzol, dann Phenol und hierauf von 260—280° ein Gemenge von unverändertem Phenyläther und Biphenylenoxyd. Da dasselbe nicht erstarrte, wurde es mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure in Alkohol gelöst und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit Ammoniak zerlegt. Es wurde so reines Biphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 80—81° erhalten; das Pikrat schmolz bei 94°.

Wie bei den pyrogenen Synthesen des Phenanthrens, Fluorens und Carbazols erfolgt also die Condensation unter gleichzeitigem Zerfallen eines Theils der ursprünglichen Substanz.

