

agnoscirt: während das Hydroxylamin im Rückstand verblieb und an allen typischen Reactionen erkennbar war, ging der Formaldehyd mit den Wasserdämpfen über, denselben den bekannten durchdringenden Geruch ertheilend. Zum Ueberfluss wurde der Aldehyd in Form seines *p*-Nitrophenylhydrazons¹⁾ (gelbe, bei 180—181° schmelzende Nadeln) abgeschieden und als solches analysirt:

0.0886 g Sbst.: 20.8 ccm N (18.5°, 716 mm).

$C_7H_7N_3O_2$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.43.

Hrn. Dr. Ed. Demuth sei auch an dieser Stelle für seine bei dieser und der voranstehenden Arbeit geleistete Hülfe herzlich gedankt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

703. F. Ullmann und F. Mauthner: Ueber die Oxydation von *o*-Phenylendiamin.

(Eingegangen am 29. November 1902.)

Die ersten Angaben über die Oxydation von *o*-Phenylendiamin verdanken wir P. Griess²⁾, der nachwies, dass beim Behandeln von salzsaurem *o*-Phenylendiamin mit Ferrichlorid das schöne, rothe, salzsaure Salz einer Base entsteht, deren Analysen zu der Formel $C_{12}H_{10}N_4$ führten. Einige Zeit später theilte C. Rudolph³⁾ mit, dass die nach den Angaben von Griess dargestellte Base sauerstoffhaltig ist und die Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ besitzt. Auch Wiesinger⁴⁾ fand die Base sauerstoffhaltig. O. Fischer und Hepp⁵⁾ endlich untersuchten die nach den Angaben von Griess dargestellte Base eingehend, wiesen nach, dass die Substanz keinen Sauerstoff enthält und stellten deren Constitution als Diaminophenazin fest.

Gelegentlich der Darstellung von salzsaurem Diaminophenazin nach den obigen Angaben bestimmten wir die Rohausbeute an salzsaurem Salz und schieden daraus die Base mit Natronlauge ab. Das Gewicht des in Alkali unlöslichen Productes entsprach aber nur ungefähr 75 pCt. der theoretischen Menge, während der Rest in der gelben, alkalischen Lösung gelöst blieb. Neutralisirt man nämlich die alkalische Mutterlauge mit Essigsäure, so scheidet sich ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, der, wie die nachfolgende Untersuchung

¹⁾ Diese Berichte 32, 1807 [1899].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 142 [1860].

³⁾ Diese Berichte 12, 2212 [1879].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 224, 358 [1884]. ⁵⁾ Diese Berichte 23, 2789 [1880].

gezeigt hat, aus Amino-oxy-phenazin besteht. Bei dem näheren Studium dieser Reaction fanden wir, dass die Menge der in Alkali löslichen Substanz wechselnd war, und es stellte sich schliesslich heraus, dass dieselbe von der Säuremenge, die bei der Oxydation vorhanden war, abhängig ist. Je mehr Salzsäure nämlich verwendet wurde, um so mehr Amino-oxyphenazin entstand auch bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit Ferrichlorid, und je neutraler die Lösung blieb, umso höher war auch die Ausbeute an Diaminophenazin.

Durch diese Beobachtungen finden jetzt auch die verschiedenen, bereits angeführten, sich zum Theil widersprechenden Literaturangaben eine Erklärung. Rudolph, der das directe Oxydationsproduct analysirt hat, fand es sauerstoffhaltig, weil dasselbe eben aus einem Gemisch von Amino-oxy- und Diamino-Phenazin bestand. Fischer und Hepp dagegen zersetzten die wässrige Lösung des Oxydationsproductes durch Eingiessen in warmes Ammoniak, wodurch nur das Diaminophenazin ausgefällt wird, während das Amino-oxyphenazin in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

Wir haben das neue Amino-oxyderivat als 2.3-Amino-oxyphenazin charakterisirt, indem wir es einerseits in das bekannte 2.3-Dioxyphenazin verwandelten, und es andererseits durch Behandeln mit *o*-Phenylendiamin in das gewöhnliche Homofluorindin überführten.

Experimenteller Theil.

0.6 g salzsaures *o*-Phenylendiamin werden in 100—120 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung langsam in kleinen Portionen 40 ccm einer 40-procentigen Ferrichloridlösung unter kräftigem Schütteln und Abkühlen mit Wasser binzugefügt. Die Lösung färbt sich braunroth, erwärmt sich schwach, und alsbald beginnen sich dunkelbraune Krystallnadeln auszuscheiden, wobei die überstehende Flüssigkeit fast farblos wird. Man giebt nun auf dieselbe Weise den Rest der Eisenchloridlösung hinzu und saugt nach 3—4-stündigem Stehen die dunkelbraunen Krystallnadeln ab, wäscht mit wenig verdünnter Salzsäure nach und trocknet auf dem Wasserbade. (Ausbeute 5 g.) Die Krystalle werden nun in 150 ccm Wasser gelöst und siedend heiss mit verdünnter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wobei die braunrothe Lösung sich unter Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages orangeroth färbt. Die Krystalle von Diaminophenazin werden filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. (3.1 g.) Die rothgelbe, alkalische Lauge wird in der Siedehitze mit Eisessig angesäuert, wobei sich das Amino-oxyphenazin in kleinen, orangefarbenen Krystallen ausscheidet und die Lösung sich vollständig entfärbt. Ausbeute 1.2 g.

Auch bei der Oxydation von 2 g *o*-Phenylendiamin, gelöst in 55 ccm 10-procentiger Essigsäure mit 28.5 ccm 30.3-procentiger Ferrichloridlösung, konnten aus dem Oxydationsproduct nach vorstehender Methode 1.4 g Diaminophenazin und 0.23 g Aminooxyphenazin isolirt werden.

Fügt man dagegen zur Lösung von 2 g Phenylendiamin in 100 ccm Wasser 14.5 g Natriumacetat hinzu und oxydirt mit 3.5 Mol Eisenchlorid, so entstehen 1.6 g Diaminophenazin, während das Aminooxyphenazin nur in Spuren entsteht.

Oxydirt man schliesslich 5 g *o*-Diamin, gelöst in 125 ccm Wasser mit einer wässrigen Lösung von 70 g Ammoniakeisenalaun, bei Gegenwart von 12.5 g Natriumacetat, so entstehen 4.4 g Diaminophenazin und nur 0.04 g Aminooxyderivat.

Steigert man dagegen die bei der Oxydation vorhandene Menge Salzsäure, so überwiegt sofort das Aminooxyphenazin, wie folgender Versuch zeigt.

5 g *o*-Phenylendiamin, das in 75 ccm Wasser und 50 ccm einer 18-procentigen Salzsäure gelöst war, gab bei der Oxydation mit Ferrichlorid nur 0.57 g Diaminophenazin, dagegen 2.5 g Aminooxyderivat.

Bei einem anderen Versuch schliesslich entstanden aus 6.5 g *o*-Phenylendiamin, 200 ccm 18-procentiger Salzsäure bei der Oxydation mit Eisenchlorid 5.9 g Oxydationsproduct, das bei der Zersetzung mit Natronlauge 3.41 g Aminooxy- und 1.1 g Diamino-Phenazin ergab.

Das so gewonnene Aminooxyphenazin wurde für die Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1398 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 735 mm).

C₁₂H₉ON₃. Ber. C 68.24, H 4.26, N 19.90.

Gef. » 68.03, » 4.18, » 19.83.

Das 2.3-Aminooxyphenazin bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, worin es auch in der Siedehitze schwer mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist, kleine, dunkelgelbe Krystalle, die in Aether und Benzol selbst in der Siedehitze unlöslich sind. Heisses Nitrobenzol löst ebenfalls schwer mit orangegelber Farbe. Die Lösung in Eisessig ist orangeroth und bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und rothgefärbt. Englische Schwefelsäure nimmt das Azin mit braunrother Farbe auf und ändert auch die Farbe beim Verdünnen mit Wasser nicht. Ammoniak und verdünnte Natronlauge lösen die Substanz leicht in der Kälte, Ammonium- und Natrium-Carbonat erst in der Siedehitze mit gelber Farbe auf. Aus diesen Lösungen fällt Kohlensäure das Aminooxyphenazin wieder vollständig aus.

Das Nitrat bildet sich leicht beim Eintragen von Aminooxyphenazin in wenig siedendes Wasser und Hinzugabe von soviel ver-

dünnter Salpetersäure, bis völlige Lösung eingetreten ist. Fügt man nun zur braunrothen Lösung etwas concentrirte Salpeterlösung hinzu, so scheidet sich das Nitrat in schönen, dunkelrothen Krystallnadeln ab, die mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen und bei 105° für die Analyse getrocknet werden.

0.1119 g Subst.: 20.2 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 20.43. Gef. N 20.01.

Das Nitrat löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe und schwacher grüner Fluorescenz. Die gleiche Farbe zeigt die alkoholische Lösung, nur fluorescirt dieselbe stärker.

Das 2-Acetoxy-3-acetaminophenazin bildet sich leicht beim Kochen einer Lösung von Aminooxyphenazin in Eisessig mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat. Wenn die anfangs rothe Lösung nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, so ist die Umsetzung beendet. Man scheidet das gebildete Diacetylderivat durch Zusatz von Wasser ab und krystallisirt dasselbe nochmals aus siedendem Toluol um. Es bildet kleine, fast farblose Nadeln, welche gegen 230° unscharf schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, schwer in siedendem Toluol auf.

0.1263 g Subst.: 0.3006 g CO_2 , 0.0518 g H_2O . — 0.1212 g Subst.: 15.4 ccm N (16.5°, 735 mm).

$C_{16}H_{13}N_3O_3$. Ber. C 65.08, H 4.40, N 14.57.

Gef. » 64.90, » 4.51, » 14.27.

Das 2-Oxy-3-acetaminophenazin entsteht leicht aus vorstehendem Diacetylderivat durch Auflösen desselben in wenig verdünnter, warmer Natronlauge und Wiederausfällen mit Essigsäure. Es scheidet sich hierbei in schönen, rothbraunen Nadeln aus, die für die Analyse nochmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Das Oxyacetaminophenacin schmilzt noch nicht bei 340°, löst sich gut in siedendem Alkohol mit rother Farbe, sehr schwer in Benzol. Englische Schwefelsäure löst gleichfalls mit rother Farbe, verdünnte Natronlauge mit gelber Farbe.

0.1430 g Subst.: 0.3494 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1377 g Subst.: 20.8 ccm N (22°, 725 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 66.40, H 4.34, N 16.60.

Gef. » 66.62, » 4.51, » 16.33.

Das 2,3-Dioxyphenazin entsteht beim Erhitzen von 1 Theil Oxyaminophenazin mit 10 Theilen 20-procentiger Schwefelsäure im Bombenrohr während 6 Stunden auf 200°. Die ausgeschiedenen, bronceglänzenden Krystalle werden in verdünnter Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit Eisessig gefällt und das ausgeschiedene Dioxyphenazin getrocknet. Zu seiner Reinigung führten wir es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Diacetyldioxy-

phenazin über, das nach dem Umkrystallisiren aus Xylol bei 226° schmilzt und die von O. Fischer und E. Hepp¹⁾, sowie von Nietzki und Hasterlik²⁾ angegebenen Eigenschaften besitzt.

0.1143 g Subst.: 10.2 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 9.72. Gef. N 9.86.

Die Ueberführung des Aminooxyphenazins in das Homofluorindin mittels *o*-Phenylendiamin und Benzoësäure verläuft sehr glatt. Aus 1 g Aminooxyderivat erhielten wir 1.35 g reines, salzsaures Homofluorindin. Die daraus hergestellte Base zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der nach anderen Methoden dargestellten Substanz.

0.1215 g Subst.: 20.8 ccm N (19°, 732 mm).

Ber. N 19.77. Gef. N 18.98.

Die Untersuchung ist auch auf substituierte *o*-Diamine ausgedehnt worden, worüber später berichtet werden soll.

Genf, November 1902. Universitätslaboratorium.

704. D. Holde: Weitere Untersuchungen über gemischte Glyceride in Olivenölen.

[III. Mittheilung ³⁾.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus den von mir in Gemeinschaft mit M. Stange ausgeführten Untersuchungen über ein im Olivenöl vorkommendes gemischtes Glycerid der Formel $(C_{18}H_{33}O_2) \cdot C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_2$ ergaben sich einige weitere Fragen, die ich inzwischen in einigen wesentlichen Punkten geklärt habe⁴⁾.

Zunächst gelang es, ein krystallisirtes Chlorjodadditionproduct durch Einwirkung Hübl'scher Jodlösung auf die Chlorformlösung des Glycerids zu erhalten. Das von überschüssigem Jod u. s. w. befreite Einwirkungsproduct der Jodlösung wurde in Chlorformlösung unter Alkoholzusatz längere Zeit sehr kühler Zimmertemperatur ausgesetzt, wobei schliesslich schöne weisse Drusen des Chlorjodproducts sich absetzten. Schneller konnte das Product durch An-

¹⁾ Diese Berichte 23, 843 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 24, 1338 [1891].

³⁾ Diese Berichte 34, 2402 [1901], und Mittheilungen aus den Königl. Techn. Versuchsanstalten 19, 115 [1901].

⁴⁾ Ueber diese Untersuchungen ist in den »Mittheilungen aus den Königl. Techn. Versuchsanstalten« 1902, 62, ausführlich berichtet worden. Lewkowitsch macht im Hinblick auf meine Ermittlungen kürzlich darauf aufmerksam, dass die Abwesenheit von Stearinsäure in Olivenölen nach den früheren Untersuchungen von Hefner und Mitchell erwiesen sei (B. Meyer, Jahrbuch der Chemie 1902, 358).