

52. F. Kehrmann und E. Havas: Zur Kenntnis des Phenazins.

(Eingegangen am 14. Januar 1913.)

Während Derivate des Phenazins in großer Zahl bekannt und zum Teil sehr genau untersucht sind, kann man letzteres von der Stammsubstanz nicht sagen. Begünstigt durch einen Zufall, ist es uns gelungen, eine verhältnismäßig bequeme und recht befriedigende Ausbeute liefernde Darstellungsmethode des Körpers aufzufinden.

Wir haben diesen Umstand benutzt, einerseits um fühlbar gewordene Lücken in unseren Kenntnissen auszufüllen, andererseits um eine Reihe älterer, das Phenazin betreffender Angaben, die uns nicht hinreichend begründet erschienen, nachzuprüfen und zum Teil zu berichtigen.

Gelegentlich einer Darstellung von *o*-Nitro-diphenylamin aus *o*-Nitro-chlor-benzol und Anilin bei Gegenwart von Natriumacetat, welche nicht genügend beaufsichtigt worden war, destillierte infolge zu hoch gestiegener Temperatur des Heizbades sämtliches Anilin ab und aus dem halbverkohlten schwarzen Rückstand sublimierten lange gelbe Nadeln, welche sich als reines Phenazin erwiesen.

Unsere Annahme, daß es sich durch Kondensation von *o*-Nitro-diphenylamin mit aus diesem durch teilweise Reduktion entstandenen *o*-Amino-diphenylamin gebildet haben könne, erwies sich als richtig. In der Tat lieferte die Destillation eines passend gewählten Gemisches beider Körper bei Gegenwart von Natriumacetat reichliche Mengen davon. Wir haben die Methode etwas ausgearbeitet und beschreiben sie nachstehend. Für eine rationelle Darstellung von *o*-Nitro-diphenylamin geben wir folgende Vorschrift.

Darstellung von *o*-Nitro-diphenylamin.

100 g *o*-Nitro-chlor-benzol (1 Mol.), 140 g Anilin ($2\frac{1}{2}$ Mol.) und 52 g (1 Mol.) entwässertes zerriebenes Natriumacetat werden in einem Kolben mit eingeschlifftem Luftkühler etwa 12—15 Stunden im Ölbad erhitzt. Die Temperatur des Bades soll während dieser Zeit ziemlich konstant auf 215° gehalten werden. Die Masse wird hierauf mit Wasserdampf so lange destilliert, bis das unangegriffene Nitrochlorbenzol, etwa 5 bis höchstens 10 g, und das überschüssige Anilin übergegangen sind, alsdann nach Zusatz von genügend Salzsäure nochmals während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter Einleiten von Dampf ausgekocht, wodurch das immer in beträchtlicher Menge entstandene Acetanilid verseift wird und in Lösung geht. Das in Wasser unlösliche dunkle Öl erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es ist fast reines *o*-Nitro-diphenylamin, welches sich direkt auf Phenazin verarbeiten läßt. Die Ausbeute beträgt 85—90% der Theorie, berechnet auf Nitrochlorbenzol. Einmaliges Um-

krystallisieren aus Alkohol liefert ein in großen Tafeln krystallisiertes Produkt vom richtigen Schmelzpunkt.

Darstellung von *o*-Amino-diphenylamin.

Eine heiße Lösung von 15 g Nitro-diphenylamin in 150 g Alkohol wird mit einer Auflösung von 60 g krystallisiertem Zinnchlorür in 150 g rauchender Salzsäure vermischt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Nitrokörpers erwärmt. Man destilliert den Alkohol von der hellgrünen Auflösung ab, versetzt mit dem doppelten Volumen Wasser und kühlt unter Schütteln ab. Das auskrystallisierte Zinndoppelsalz wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst, filtriert und nochmals durch Zusatz des halben Volumens konzentrierter Salzsäure abgeschieden. Zur Darstellung der Base löst man unter Erwärmen in Alkohol, versetzt heiß mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion, filtriert vom Zinnhydroxyd ab, wäscht etwas mit heißem Alkohol nach und verdünnt das Filtrat mit viel Wasser. Die anfangs milchig ausgeschiedene Base wird rasch krystallinisch; sie wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier oder auf porösen Tontellern an der Luft, am besten im Dunkeln, getrocknet. Am Licht färbt sie sich oberflächlich ziemlich rasch rötlich.

Phenazin.

Je 10 g *o*-Amino-diphenylamin, 16–17 g *o*-Nitro-diphenylamin und 15 g entwässertes Natriumacetat werden innig gemischt und in einem etwa 100–150 ccm fassenden Destillierkolben vorsichtig erhitzt. Mit Vorteil benutzt man hierzu ein Bad aus Lötmetall (Legierung aus 1 Tl. Zinn und 2 Tln. Blei). Die Masse schmilzt, bläht sich auf, und bei ungefähr 250° tritt eine heftige Reaktion unter stürmischer Entwicklung von Wasserdampf ein, wobei die Temperatur von selbst bis auf 300° steigt. Man reguliert währenddessen die Wärmezufuhr derart, daß das Gemisch im Sieden bleibt, ohne überzudestillieren. Die Beendigung der Reaktion erkennt man daran, daß die rotbraunen Dämpfe des Nitrokörpers verschwinden und die sich an der Kolbenwand kondensierenden Tropfen die rein gelbe Farbe des Phenazins zeigen. Man erhitzt nun stärker und destilliert das gebildete Phenazin rasch über, wobei man die ersten Anteile, die noch etwas unverändertes Nitro-diphenylamin enthalten, gesondert auffängt. Das in langen, gelben Nadeln erstarrte Haupt-Destillat verreibt man mit wenig Alkohol und saugt ab, wodurch man direkt ein recht reines Präparat vom Schmp. 171° erhält. Man kann es zum Überfluß noch aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Den Trocken-Rückstand des Wasch-Alkohols kann man mit dem Destillations-Vorlauf vereinigen und bei der nächsten Neudarstellung mit verarbeiten. Der Kolben-Rückstand enthält noch etwas Phenazin, welches man durch Auskochen mit Ligroin gewinnen kann.

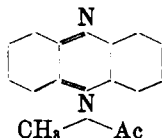
Anstatt das Rob-Phenazin direkt zu destillieren, kann man es auch durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf isolieren. Die Ausbeute ist dann noch etwas besser, die Operation dauert aber wesentlich länger. Man erhält durchschnittlich 60–70% der Theorie, bezogen auf das angewandte Amino-diphenylamin unter der Voraussetzung, daß die Reaktion entsprechend folgender Gleichung verläuft:



Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist das günstigste Verhältnis 1 Mol. Amino-diphenylamin zu 1.6 Mol. Nitro-diphenylamin. Dies rührt daher, daß ein Teil des Amins in anderer Weise verändert wird und sich so der Einwirkung des Nitrokörpers entzieht.

Die Rolle, welche das Natriumacetat spielt, konnte nicht aufgeklärt werden; es ist aber notwendig, denn ohne es entsteht Phenazin nur spurenweise, während die Hauptmenge des Nitrokörpers unverändert überdestilliert.

Methyl-phenazonium-Salze,



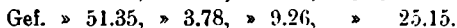
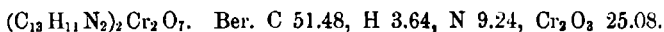
Methylschwefelsaures Salz. Man erhitzt eine Lösung von 5 g Phenazin in 25 ccm Nitrobenzol während einiger Sekunden zum Sieden, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen, läßt dann auf 120° abkühlen und gießt 5 g frisch destilliertes Dimethylsulfat hinzu. Die Lösung wird sofort tiefer gelb bis bräunlich-gelb, darf aber nicht grün werden. Man hält während 5 Minuten auf 100–110° und läßt dann erkalten. Hierdurch kommt die Hauptmenge des Additionsproduktes zur Abscheidung; den Rest fällt man durch Zusatz von Äther. Nach einigem Stehen wäscht man die Krystalle durch Dekantation mit Äther, saugt ab und entfernt durch gründliches Waschen damit das anhaftende Nitrobenzol. Die angegebenen Temperaturen dürfen nicht überschritten werden, denn nur wenige Grade höher erfolgt unter Grün- und dann Braunfärbung weitgehende Zersetzung des Additionsproduktes. Das so erhaltene Salz bildet grünstichig gelbe prismatische Krystalle, welche sich, falls die Addition quantitativ erfolgt war, klar in Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe auflösen. Bisweilen enthalten sie Phenazin-Salz in isomorpher Mischung und lösen sich dann in Wasser unter Hydrolyse des letzteren und Zurücklassen von unlöslichem Phenazin, welches durch Filtrieren entfernt wird. Die gelbe wäßrige Lösung der Azonium-Verbindung schmeckt anfangs schwach bitter, bald darauf heftig beißend und die Schleimhäute reizend. Das

Chloroplatinat fällt in Gestalt goldgelber, in Wasser fast unlöslicher Krystalle auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wäßrigen, nicht zu verdünnten Lösung des Methylsulfats aus. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Chlorid, Bromid und Nitrat sind so leicht in Wasser löslich, daß sie sich aus der wäßrigen Lösung des Methylsulfats mit NaCl, KBr oder NaNO₃ nicht aussalzen ließen.

Das Bichromat, mit wäßrigem Natriumbichromat gefällt, bildet orangegelbe glänzende Nadeln, welche in Wasser sehr wenig löslich sind.



Jodid. Versetzt man eine nicht zu verdünnte wäßrige Lösung des Methylsulfats mit etwas konzentrierter wäßriger Jodkalium-Lösung, so wird die Flüssigkeit zunächst orangefarben, ohne daß sofort eine Ausscheidung erfolgt. Nach kurzer Zeit tritt dann Trübung ein, und es beginnen schwarzgrüne Nadelchen sich auszuschcheiden, deren Menge schnell zunimmt. Diese in kaltem Wasser wenig lösliche Krystallisation löst sich leichter in heißem und sehr gut in Alkohol mit gelblichgrüner Farbe, welche den Farbton der Chinhydron-Salze des Phenyl-phenazoniums zeigt. Aus der schnell abgekühlten, in der Wärme gesättigten, alkoholischen Lösung erhält man blauglänzende Blättchen, welche sich zu einem schmutziggrünen Pulver zerreiben lassen. Obwohl nun diese Krystalle die Zusammensetzung eines normalen Jodids ergaben, ist es sehr wahrscheinlich, daß sie in Wahrheit ein Chinhydron-Salz sind, bestehend aus 1 Mol. Azonium-trijodid und 2 Mol. Methyl-dihydrophenazin. Das Jodkalium hat offenbar hier auf die chinoide Azonium-Verbindung reduzierend gewirkt, was nicht gerade wundernehmen kann. Das echte Azoniumjodid ist wohl orangegelb gefärbt und vorübergehend in der ebenso gefärbten wäßrigen Lösung enthalten, die in erster Phase aus Phenazonium-methylsulfat und Jodkalium entsteht. Es wird wohl kaum in fester Form faßbar sein¹⁾.



Es wird nunmehr sehr wahrscheinlich, daß manche der bisher beschriebenen, sehr dunkelfarbigten Jodide von Onium-Verbindungen Chinhydron-Natur besitzen, so wahrscheinlich einige der von Hantzsch²⁾ studierten, hierher gehörigen Verbindungen. Auf der anderen Seite ist es zweifellos³⁾, daß auch die einfachen Jodide, namentlich in fester

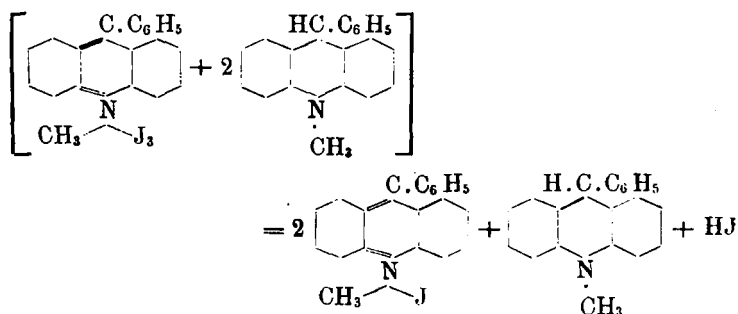
¹⁾ Phenyl-phenazonium liefert ein normales orangefarbenes Jodid.

²⁾ B. 42, 68 [1909].

³⁾ Vergl. H. Decker, B. 37, 2938 [1904].

Form, tiefer farbig sind als die Chloride, während die Bromide bisweilen eine Mittelstellung einnehmen. Der Unterschied ist aber dann nicht sehr groß und geht wohl kaum weiter, wie von gelb (Chlorid) bis rotbraun (Jodid).

Außer manchen der von Hantzsch untersuchten dunkelfarbigem Jodide dürften besonders die ebenfalls von ihm studierten grünen und dunkelbraunen Sulfite Chinhydrone sein. Man hätte dann eine chemische Erklärung für die von diesem Autor beobachtete Trimolekularität. Da sowohl Jodwasserstoff wie Schwefligsäure auf chinoide Substanzen oft reduzierend wirken, ist es nicht auffallend, daß in der Azonium- und Acridinium-Reihe Chinhydrone-Jodide und Sulfite leicht entstehen, möglicherweise unter Umständen im Gleichgewicht mit den nicht reduzierten normalen Verbindungen. Dieses Gleichgewicht kann dann je nach Aggregatzustand, Konzentration, Temperatur oder Natur des Lösungsmittels verschieden sein. So ist vielleicht das in Chloroform trimolekulare Jodid des *N*-Methyl-phenyl-acridiniums eine dem vorstehend beschriebenen Chinhydrone-Jodid des Methyl-phenazoniums analog konstituierte Verbindung. Durch Alkohol und noch mehr durch Wasser verwandelt es sich ganz oder teilweise in ein Gemisch von normalem Jodid, Jodwasserstoff und Dihydroacridin, entsprechend folgender Gleichung:



und muß dann in diesen Lösungsmitteln monomolekular erscheinen, ohne daß damit eine Änderung der prozentischen Zusammensetzung verbunden wäre. Insofern wir bisher über die Konstitution der Chinhydrone nur Hypothesen besitzen, kann natürlich der Körper auch als eine Verbindung von 2 Mol. Acridinium-jodid mit 1 Mol. Hydroacridin-jodhydrat aufgefaßt werden, welche beim Auflösen in Wasser oder Alkohol in die Komponenten zerfällt. Dasselbe gilt mutatis mutandis auch für das grüne Jodid des Methyl-phenazoniums. Letztere Auffassung hätte vor der Trijodid-Hypothese noch den besonderen Vorteil, daß sie auch auf die grünen Sulfite Hantzschs an-

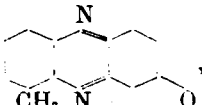
wendbar wäre. Sie erlaubt die Formulierung di- und trimolekularer Chinhydron-Salze, welche sich in der prozentischen Zusammensetzung kaum von dem einfachen holochinoiden Salz unterscheiden.

Im Anschluß an Vorstehendes mag noch darauf hingewiesen sein, daß O. Fischer und E. Franck¹⁾ bereits vor 20 Jahren die Alkylierung des Phenazins mit Halogenalkylen untersucht haben. Die von ihnen erhaltenen dunkelgrünen Periodide sind höchstwahrscheinlich ebenfalls Chinhydron-Salze gewesen. Die in derselben Mitteilung beschriebenen vermeintlichen Alkyl-naphtho-phenazoniumhydroxyde sind, entsprechend dem heutigen Stande unserer Kenntnisse, bestimmt als *N*-Methyl- resp. *N*-Äthyl-rosindon aufzufassen; es muß aber betont werden, daß eine solche Erkenntnis vor 20 Jahren fast außer dem Bereich des Möglichen gelegen hat, so daß die genannten Autoren ein Vorwurf nicht trifft.

Sämtliche löslichen Salze des Methyl-phenazoniums zerfallen in Lösung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme unter Abspaltung von Phenazin. Schwach saure Lösungen des methylschwefelsauren Salzes werden an der Luft langsam dunkelrot.

Einwirkung von Natroudlauge auf Methyl-phenazonium-Salze.

Versetzt man die alkoholische Lösung des methylschwefelsauren Salzes mit wenig Natronlauge und läßt einige Zeit hindurch bei Luftzutritt stehen, so färbt sich die Flüssigkeit rot. Auf Wasserzusatz fielen dunkle Krystalle aus, welche aber der Hauptsache nach aus Phenazin bestanden. Immerhin beweist das Auftreten der roten Farbe, daß sich in geringen Mengen das Methyl-Analogon des Aposafranons,

, gebildet haben mußte. Vielleicht ge-

lingt es noch, durch Abänderung der Versuchsbedingungen dessen Bildung so weit zu begünstigen, daß seine Isolierung gelingt.

Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-phenazonium.

Das Analogon des Aposafranins entsteht durch Einwirkung wäßrigen Ammoniaks auf die alkoholische Methyl-phenazoniumsalz-Lösung nur in mangelhafter Ausbeute, indem auch hier der Zerfall in Phenazin und Methylalkohol überwiegt. Sorgt man jedoch für möglichsten

¹⁾ B. 26, 181 [1893].

Ausschluß des Wassers, so verläuft die Reaktion glatt, und man erhält die Salze des



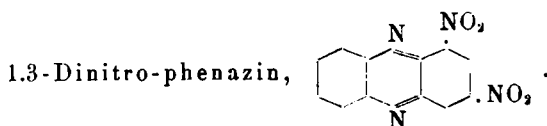
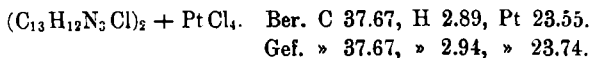
Man beschickt eine Gaswaschflasche mit starkem, wäßrigem Ammoniak, verbindet sie mit einer Natronkalk-Röhre, dann mit einem Kolben, in welchem sich eine bei 30° gesättigte Lösung von Methyl-phenazonium-methylsulfat in Alkohol befindet und saugt Luft durch den Apparat. Die Reaktion verläuft sehr rasch, die Flüssigkeit wird sofort intensiv rot, und nach einigen Minuten beginnen grünglänzende Krystalle des 3-Amino-methyl-phenazonium-Salzes sich abzuscheiden. Nach 1/2 Stunde unterbricht man den Luftstrom und läßt noch einige Zeit stehen, bis die Ausscheidung nicht mehr zunimmt. Dann saugt man ab, löst in Wasser und salzt mit Natriumbromid oder -nitrat aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol lassen sich diese beiden Salze leicht rein gewinnen.

Das Chlorid ist so leicht löslich, daß seine Isolierung mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist.

Das Bromid und das Nitrat krystallisieren aus Wasser oder Alkohol in metallisch grünen Nadeln. Die Lösungen sind fuchsinrot gefärbt.

Die Lösung des Chlorids in 100-proz. Schwefelsäure ist braunrot, in 35–90-proz. und in starker Salzsäure grün, in verdünnter Säure rot, genau wie beim Aposafraanin.

Das Chloroplatinat, wie gewöhnlich dargestellt, bildet in Wasser wenig lösliche, dicke, rote Kryställchen. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Nach Ad. Claus¹⁾ gelingt die Nitrierung des Phenazins, wenn man es mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure während 8 Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt. Er will so ein Mononitro-Derivat vom Schmp. 209–210° erhalten haben. Wir haben bei Anwendung dieses Verfahrens nur

¹⁾ B. 8, 39 [1875].

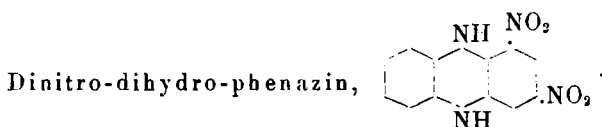
eine vollständige Zerstörung des Körpers erzielt, erhielten hingegen bei Befolgung der folgenden Vorschrift ein Dinitro-Derivat in recht guter Ausbeute.

5 g Phenazin werden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge konzentrierter Salpetersäure zugesetzt und das Gemisch langsam auf 130° erwärmt. Die anfangs dunkelblutrote Lösung hellt sich bald auf und wird schließlich orangefarben. Sobald eine geringe Gasentwicklung auftritt, läßt man erkalten und gießt in viel Wasser, wodurch das Nitro-Derivat völlig als hellgelbes Pulver ausfällt. Man filtriert ab, wäscht gut mit Wasser aus, trocknet und krystallisiert aus kochendem Xylol um; man erhält kleine, strohgelbe, nadelförmige Krystalle, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern sich oberhalb 200° unter Dunkelfärbung zersetzen. Die Ausbeute betrug 5 g reines Produkt.

In Wasser, in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol usw. bei Zimmertemperatur sehr wenig, etwas mehr in Siedehitze löslich. Die orangefarbene Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird schon durch wenig Wasser völlig gefällt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

$C_{12}H_6N_4O_4$. Ber. C 53.33, H 2.22, N 20.74.

Gef. » 53.41, » 2.48, » 20.75.

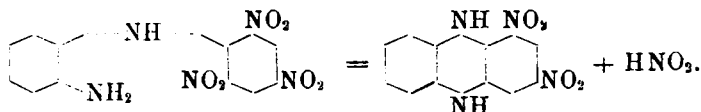


Man löst Dinitro-phenazin in siedendem Alkohol, wovon man infolge der Schwerlöslichkeit beträchtliche Mengen benötigt, versetzt mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und leitet kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein. Die Flüssigkeit färbt sich sofort violettblau, und das Reduktionsprodukt krystallisiert aus. Man läßt erkalten, filtriert ab, wäscht mit Alkohol und krystallisiert aus siedendem Äthylbenzoat um. Man erhält so violettblaue, samtartig glänzende Nadelchen, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, wenig in siedendem Eisessig, ziemlich gut in Benzoeester mit blauer Farbe löslich sind. Die anfangs dunkelgrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen orangefarben und enthält dann durch Oxydation gebildetes Dinitro-phenazin. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_8N_4O_4$. Ber. C 52.94, H 2.94, N 20.59.

Gef. » 53.08, » 3.12, » 20.71.

Die Konstitution des Körpers folgt aus seiner Identität mit dem früher von Kehrman und Messinger¹⁾ erhaltenen, später von H. Leemann und Eug. Grandmougin²⁾ nochmals dargestellten und näher beschriebenen Einwirkungsprodukt des *o*-Phenylendiamins auf Pikrylchlorid, welches nach folgendem Schema entsteht:

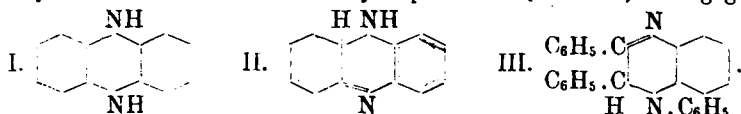


Leemann und Grandmougin nehmen übrigens infolge eines Mißverständnisses³⁾ an, daß Kehrman und Messinger obige Umsetzung durch Kochen von Pikryl-*o*-phenylendiamin mit alkoholischem Kaliumacetat oder Kaliumhydrat bewirkt hätten. Der Körper entsteht jedoch so nicht; er wurde vielmehr durch trocknes Erhitzen in unreinem Zustande erhalten und auf seine Beschreibung daher zunächst verzichtet. Leemann und Grandmougin sind von derselben, von ihnen selbständig gemachten, Beobachtung ausgegangen und haben das Verfahren durch Anwendung von Naphthalin als Schmelzmittel wesentlich verbessert. Letzterem Umstande verdanken wir die Möglichkeit, unser Präparat durch direkten Vergleich mit einer von Hrn. Grandmougin zu diesem Zwecke freundlichst zur Verfügung gestellten Probe aus *o*-Phenylendiamin und Pikrylchlorid zu identifizieren und so den Ort des Eintritts der beiden Nitrogruppen in das Phenazin sicher zu bestimmen.

Alle Versuche, das 1.3-Dinitro-phenazin oder sein Dihydro-Derivat zum entsprechenden Diamino-phenazin zu reduzieren, sind bisher gescheitert.

Acetylierung des Dihydro-phenazins.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dihydro-phenazin ist anscheinend zuerst von Hinsberg und Garfunkel⁴⁾ studiert worden, welche durch kurzes Kochen der Komponenten ein Diacetyl-Derivat vom Schmp. 180° erhalten haben. Sie schlossen daraus auf die symmetrische Formel des Dihydrophenazins (Formel I). Hingegen



erhielten Tichwinski und Wolochowitsch⁵⁾ unter den gleichen Bedingungen nur ein Monoacetyl-Derivat und zogen deswegen die asymmetrische Formel II vor. Hinsberg bestätigte später⁶⁾ die Angaben

¹⁾ B. 26, 2373 [1893].

²⁾ B. 41, 1306 [1908].

³⁾ l. c. S. 1308.

⁴⁾ A. 292, 259.

⁵⁾ C. 1905, I, 1263.

⁶⁾ B. 38, 2800 [1905].

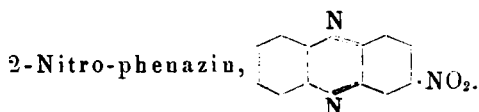
der russischen Chemiker, stellte aber fest, daß das Monoacetyl-Derivat durch dreistündiges Kochen mit Acetanhydrid in das Diacetyl-Derivat übergeht. Er nimmt mit Recht an, daß bei dem Versuch von Hinsberg und Garfunkel eine Beimengung die Bildung des Diacetyl-Derivats beschleunigt haben könne. Wie wir in der Tat fanden, erhält man aus reinem Dihydro-phenazin und reinem Acetanhydrid direkt nur das Monoacetyl-Derivat; setzt man aber von vornherein eine Spur Chlorzink zu, so entsteht sofort das Diacetyl-Derivat. Es gibt übrigens noch ein weiteres schwerwiegendes Argument für die asymmetrische Formel; das ist die Tatsache, daß sich Dihydrophenazin in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löst und auf Eiszusatz dann unverändert wieder ausfällt. Asymmetrisches Dihydrophenazin hat Chinol-Konstitution und eine chromophore Doppelbindung, welche in normaler Weise bei der Salzbildung Farbvertiefung¹⁾ bedingt. Wie der eine von uns vor längerer Zeit gemeinsam mit Messinger²⁾ gezeigt hat, ist das dem asymmetrischen Dihydrophenazin analog konstituierte Kondensationsprodukt des Benzoin mit *o*-Amino-diphenylamin (Formel III) gelb gefärbt und liefert mit starken Säuren rote Salze. Eine ganze Anzahl von Dihydro-Derivaten der Azonium-Verbindungen und ihrer Amino-Derivate sind intensiv gelb bis orange, was den einen von uns vor langer Zeit³⁾ veranlaßt hat, ihnen eine dem Benzoin analoge, d. h. chinoide Konstitution zuzuschreiben.

Dennoch erscheint die asymmetrische Formel des Dihydrophenazins nicht bewiesen. Die Substanz ist völlig farblos und daher wahrscheinlich symmetrisch; tritt nun halbseitige Acetylierung oder Sulfatbildung ein, so wird das Molekül schon dadurch asymmetrisch und das Gleichgewicht in der Richtung der unsymmetrischen Formel beeinflußt, was eine Umlagerung in diese begünstigen muß; daher sind das Monoacetyl-Derivat und das gelbe Sulfat des Dihydrophenazins höchst wahrscheinlich asymmetrisch, während das in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Diacetyl-Derivat symmetrisch konstituiert ist. Daß die Dihydro-Derivate der Azonium- und der Azthionium-Körper, sowie die Pseudobasen der sämtlichen Onium-Farbstoffe ebenfalls in farbigen asymmetrischen und farblosen symmetrischen Formen vorkommen können, ist von dem einen von uns ebenfalls vor längerer Zeit⁴⁾ betont worden.

¹⁾ B. 41, 2343 [1908]. ²⁾ B. 24, 1874 [1891].

³⁾ B. 33, 3079 [1900] Fußnote. Freund und Richard, B. 42, 1101 [1909], sowie O. Hinsberg, B. 42, 3335 [1909] haben diese Fußnote offenbar übersehen.

⁴⁾ B. 38, 2958 unten [1905] und bei anderen Gelegenheiten.



Nach Claus dargestelltes Dihydro-phenazin wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und einigen Körnchen Zinkchlorid eben bis zum Sieden erhitzt, dann nach Zusatz von genügend Wasser auf dem Wasserbade das überschüssige Säureanhydrid zerstört, abgekühlt, und die ausgeschiedenen Krystalle einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 180°. Zur Nitrierung wurde die Lösung in der zehnfachen Menge Eisessig mit konzentrierter Salpetersäure in geringem Überschuß versetzt und auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei sie eine gelbe Farbe annimmt. Sobald diese nicht mehr intensiver wird, kühlt man ab und verdünnt mit viel Wasser, wodurch ein Gemisch von Nitro-diacetyl-dihydro-phenazin mit durch Verseifung und Oxydation daraus entstandenem Nitro-phenazin ausfällt. Man wäscht mit Wasser, trocknet, löst in der eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols und läßt erkalten. Nitrophenazin krystallisiert nahezu vollständig aus, während der andere Körper gelöst bleibt und durch Wasserzusatz ausgeschieden wird. Durch nochmaliges Um-lösen aus Alkohol wurden beide Substanzen rein erhalten.

Das Nitro-phenazin bildet gelbe Kryställchen vom Schmp. 214°, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig wenig, leichter in der Hitze darin löslich. Die orangegelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Wasser völlig gefällt. Sublimiert unzersetzt und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

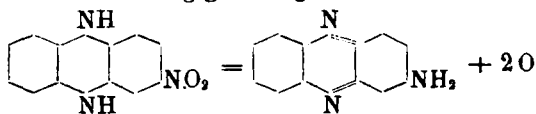
C₁₂H₇N₃O₂. Ber. N 18.67. Gef. N 18.86.

Das Nitro-diacetyl-dihydro-phenazin bildet hellgelbe, glänzende, prismatische Krystalle, welche bei 166° schmelzen und in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Eisessig usw. löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

C₁₆H₁₃N₃O₄. Ber. C 61.73, H 4.18, N 13.50.

Gef. » 61.39, » 4.40, » 13.64.

Erwärmt man die trüb grünbraune Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure, so wird sie rein grün und auf Wasserzusatz dann rot. Hierbei entsteht, neben unlöslichen dunklen Produkten, in beträchtlichen Mengen 3-Amino-phenazin. Offenbar tritt zunächst Verseifung ein und dann wird das Nitro-hydrophenazin auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe zum Phenazin-Derivat oxydiert, wobei die Nitrogruppe selbst zur Aminogruppe wird. Der entsprechend der Umsetzungsgleichung:



übrig bleibende Sauerstoff verändert einen Teil der Substanz in anderer unbekannter Weise.

2-Amino-phenazin.

10 g Nitro-diacetyl-dihydro-phenazin werden in Alkohol gelöst, erhitzt und mit einer Lösung von 25 g krystallinischem Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure versetzt. Nachdem die ziemlich heftige Reaktion vorüber ist, kühlt man ab, wobei die Hauptmenge des gebildeten Amino-dihydro-phenazins als Zinndoppelsalz in metallisch grünen Krystallen auskrystallisiert. Der Rest läßt sich aus der Mutterlauge nach Zusatz von etwas Wasser und Salzsäure durch Eindampfen gewinnen. Die Farbe des Amino-dihydro-phenazins beweist, daß es asymmetrisch konstituiert ist, also in dieser Beziehung den Dihydro-Derivaten der meisten Safranine entspricht.

Das Zinndoppelsalz wird in warmem Wasser gelöst und mit starker FeCl_3 -Lösung in deutlichem Überschuß versetzt. Aus der intensiv rot gewordenen Lösung fällt Kochsalz das Zinndoppelsalz des Amino-phenazins in dunkelroten Kryställchen völlig aus. Man saugt ab, wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung, löst in heißem Alkohol und versetzt mit soviel konzentriertem, wäßrigem Ammoniak, bis die Lösung orangegelb geworden ist. Dann filtriert man, dampft einen Teil des Alkohols ab und versetzt heiß bis zur beginnenden Krystallisation mit Wasser. Während des Erkaltes erhält man eine schöne Krystallisation von 2-Amino-phenazin, in sämtlichen Reaktionen übereinstimmend mit dem von O. Fischer und Ed. Hepp¹⁾ aus dem 2.3-Diamino-phenazin durch Destillieren mit Zinkstaub erhaltenen Körper.

Lausanne, 11. Januar 1913. Org. Laborat. der Universität.

53. William J. Pope: Über das Quecksilber-dibenzyl.

(Eingegangen am 27. Januar 1913.)

Im Heft 1 der diesjährigen »Berichte« (46, 64 [1913]) beschreibt Hr. Paul Wolff das Quecksilber-dibenzyl als eine neue Substanz. Er hat dabei die Tatsache übersehen, daß Hr. C. S. Gibson und ich diese Verbindung schon einige Zeit vorher (Soc. 101, 735 [1912]) auf dieselbe Weise dargestellt hatten, nämlich durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Quecksilberdichlorid. Wolffs Präparat schmolz bei 111° , während das von Gibson und mir erhaltene bei 104° zum Schmelzen kam.

Cambridge. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ B. 22, 357 [1889].