

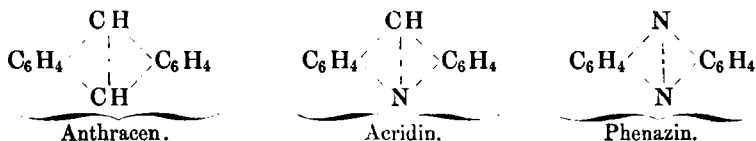
## 152. V. Merz: Ueber das Methylphenazin.

(Eingegangen am 23. März.)

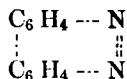
Wie im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführte, theils schon veröffentlichte, theils noch mitzutheilende Versuche zeigen, wirken die aromatischen Monamine auf mehrwerthige Phenole durchweg viel leichter ein als auf einwerthige solche Verbindungen.

Ohne Zweifel war nun von besonderem Interesse die Wechselwirkung auch der mehrwerthigen Amine und Phenole und zwar namentlich der beiderseitigen Orthoverbindungen kennen zu lernen.

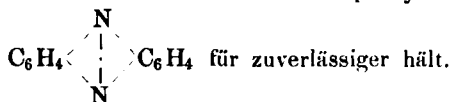
Durchgreifende Reaction vorausgesetzt, müssen sich ja aus solchen Körpern die Hydroverbindungen von Substanzen bilden, welche zu den Acridinen in derselben Beziehung stehen, wie diese zu den Anthracenen. Derartige Substanzen könnten etwa Phenazine (in Abkürzung für Diphenylenazine) genannt werden.



Möglicher Weise übrigens ist die Grundform der Phenazine schon bekannt und in dem auf jeden Fall isomeren sogenannten Azophenylen gegeben. Dieser Name lässt allerdings auf die Stickstoffgruppe  $\leftarrow \text{N} = \text{N} \rightarrow$  schliessen und passt eher für eine Verbindung:



Auch figurirt eine bezügliche Formel in den meisten Lehrbüchern, während der Entdecker des Azophenylens, Ad. Claus <sup>1)</sup>, den Ausdruck



Auf meinen Wunsch hat Herr J. Klingel und nach dessen bald erfolgter Abreise Herr C. Ris Versuche zunächst über die Einwirkung des Brenzcatechins auf das leicht zugängliche *o*-Toluyldiamin ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ) vorgenommen.

Diese Versuche sind allerdings noch nicht weit gediehen, aber da die Darstellung von Phenazinen auch von anderer Seite <sup>2)</sup> ange-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 1.

<sup>2)</sup> Bernthsen, diese Berichte XIX, 420.

strebt wird, so rechtfertigt sich, die bisher erlangten Resultate jetzt schon kurz mitzuthellen.

Zunächst, beim Erhitzen gleicher Moleküle Brenzcatechin und *o*-Toluyldiamin im Einschmelzrohr, zeigte sich, dass unterhalb 200° keine wesentliche Reaction stattfindet. Durch Aufnahme des Rohr-inhaltes in Wasser und Umkrystallisiren schliesslich aus Petroläther wurde zwar eine anscheinend einheitliche, in nahezu weissen Nadelchen krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 78° erhalten, aber ihre Analyse liess auf eine molekulare Brenzcatechin-Toluyldiaminverbindung:  $C_6H_6O_2 \cdot C_7H_{10}N_2$ , schliessen, und diese Vermuthung hat sich bestätigt.

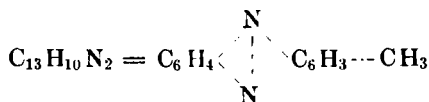
Oberhalb 200 bis 220° wirken das *o*-Dioxybenzol und *o*-Diamin langsam, unter Wasserbildung, aufeinander ein. Höhere Temperatur muss, da sonst viel unerquickliche Substanz entsteht, vermieden werden.

Das Versuchsrohr enthielt nach circa 50stündiger Operationsdauer, ausser vielen Wassertröpfchen, eine von derben, nur wenig gefärbten Blättchen bestehende Masse mit grünem Schimmer an der Oberfläche. Durch warmes Wasser wurde alles noch unveränderte Amin und Phenol entfernt und dann der blättrige Rückstand anhaltend unter Rückfluss mit Weingeist erhitzt, in dem er sich allerdings nicht unverändert (weil die Luft zutreten konnte) löste.

Die zunächst concentrirte, dunkel gefärbte Lösung liess auf Zusatz von Wasser eine flüssige, schwarze Masse fallen, später folgten hellere Flocken; aus dem heissen Filtrat krystallisirten hellgelbe Nadeln, und vermehrten sich bis zur Breibildung. Neuerdings wie oben partiell gefällt, lieferte die dunkle Ausscheidung auch eine neue Partie Nadeln.

Der nadlige Körper schmilzt bei 117°, sublimirt wieder zu Nadeln, geht mit Wasserdampf langsam über und destillirt für sich nicht ohne Zersetzung gegen 350°; sein Dampf bewirkt Hustenreiz und Niessen. Durch kalten Petroläther und selbst durch kochendes Wasser wird diese Substanz nur spärlich, von den andern üblichen Solventien aber leicht gelöst.

Ihre Analyse (von Herrn Ris ausgeführt) stimmte nicht auf das erwartete Dihydroderivat des Methylphenazins, sondern auf dieses selbst:



	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	80.00	80.00	80.12	80.41 pCt.
H	5.46	5.22	5.06	5.15 >
N	—	—	14.66	14.44 >

Das Methylphenazin (Phentolazin) besitzt basische Eigenschaften und löst sich in verdünnten Säuren unter gelber Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt blutrothe Lösung.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung in verdünnter Salzsäure scheiden sich hellgelbe Blättchen aus, welche beim Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Weingeist röthlichgelb wurden und nach dem Trocknen bei 100—120° wasserfrei waren. Der Platingehalt stimmte dann für die Verbindung  $(C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$ .

	Gefunden		Berechnet
Pt	24.48	24.31	24.38 pCt.

Das gefällte Platindoppelsalz enthielt 6, das aus Weingeist krystallisirte nur 3 Moleküle Wasser.

	Gefunden		Berechnet.	
H <sub>2</sub> O	12.55	6.61	11.93	6.34 pCt.

Die Pikrinsäureverbindung des Methylphenazins



ist in kaltem Benzol nur schwer löslich; aus heisser Lösung schießt sie in gelben, kugligen Krystallaggregaten an; sie schmilzt unter Schwärzung gegen 168°.

Gefunden 54.59, berechnet nach der obigen Formel 54.14 pCt. Pikrinsäure.

Leitet man in eine kalte alkoholische Lösung des Phenazins, nach Zusatz von etwas Ammoniak, Schwefelwasserstoff, so gesteht sie zu einem Brei aus weissen, silberglänzenden Blättchen. Ohne Zweifel entsteht der gleiche Körper auch beim Erhitzen von Brenzcatechin mit *o*-Toluyldiamin, aber er verändert sich rasch unter dem Einflusse der Luft. Seine Reingewinnung macht daher einige Umstände. Der Körper erinnert an das Hydrazobenzol und muss wohl das Hydro-methylphenazin sein. Einlässliche Mittheilungen später.

Die Ansbeute an reinem Methylphenazin betrug bis jetzt nur etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Brenzcatechins. Möglicherweise lässt sich das Brenzcatechin durch das wohlfeilere Guajacol ersetzen.

Vergleicht man die vorhin besprochenen Eigenschaften und Reactionen des Methylphenazins mit den Angaben von Claus (l. c.) über sein Azophenylen, so wird in der That sehr wahrscheinlich, dass homologe Körper vorliegen.

Behufs des sichern Entscheids wird Herr Ris ermitteln, ob sich das Azophenylen aus Brenzcatechin und *o*-Phenylendiamin darstellen lässt, dann beabsichtigt er auch andere Diamine und zweierthige Phenole, zudem Orthoamidophenole in den Bereich seiner Versuche zu ziehen und hofft, über diese später ausführlich zu berichten.

Noch sei hier erwähnt, dass das Aethylendiamin, welches mannigfach an die aromatischen Orthodiamine erinnert<sup>1)</sup>, vermuthlich auch wie diese mit den zweiwerthigen Phenolen der Orthoreihe reagieren wird.

Das etwaige Condensationsproduct aus Brenzcatechin und Aethylendiamin ist vielleicht ein Dihydroderivat der von O. Fischer und E. Täuber<sup>2)</sup> beim Abbau des Harmins erhaltenen Base  $C_8H_8N_2$ .

Derartige Verbindungen lassen sich übrigens sehr wahrscheinlich in derselben Weise aus den aromatischen Orthodiaminen darstellen, wie das Diäthylendiamin aus dem Aethylendiamin und ausserdem sollte, im Hinblick auf die Existenz des Triäthylendiamins, die Darstellung auch diesem entsprechender, also tertiärer, aliphatisch-aromatischer Diamine möglich sein.

Zürich, Universitätslaboratorium.

### 153. Wilhelm Kalmann: Beitrag zur Titerstellung von Jodlösungen.

(Eingegangen am 24. März.)

Die einzige heute in Anwendung stehende Methode den Wirkungswerth einer Jodlösung zu bestimmen erfordert die Herstellung einer Lösung von bekanntem Jodgehalte, durch Auflösen einer gewogenen Menge resublimirten Jodes in jodkaliumhaltigem Wasser bereitet.

Mittelst dieser Jodlösung wird nun eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron titrirt, welche ihrerseits zur Feststellung des Wirkungswerthes der zu untersuchenden Jodlösung dient. So genau diese Methode auch ist, wenn sie mit der nöthigen Sorgfalt durchgeführt wird, so verdient sie doch den Vorwurf der Umständlichkeit, wodurch der Wunsch nach einer rascher durchführbaren und einfacheren Methode der Titerstellung von Jodlösungen gerechtfertigt erscheint, umso mehr da sich sowohl Jodlösungen als auch solche von unterschwefligsaurem Natron nur kurze Zeit halten und häufige Nachtitrirung erfordern.

Ich habe auf Grundlage bekannter Prozesse eine sehr einfache Methode zur Titerstellung von Jodlösungen versucht, welche mit der vorhin kurz beschriebenen Methode verglichen sehr gut überein-

<sup>1)</sup> Mason, diese Berichte XIX, 112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 400.