

bildet ein dickflüssiges, nicht erstarrendes, gelbes Liquidum, welches bei 290—300° unter theilweiser Zersetzung siedet; an der Luft färbt es sich schnell braun, so dass es uns nicht gelang, durch die Analyse die Zusammensetzung dieses Körpers zu bestätigen.

Wir sind augenblicklich mit der Reduction des *C*-Acetylpyrrols in saurer Lösung beschäftigt und wollen nur noch erwähnen, dass auch der durch Einwirkung von Phtalsäure auf das Pyrrol entstehende, und als Pyrrolylbenzoësäure resp. Pyrrolenphtalid bezeichnete Körper sich reduciren lässt; das entstandene Reductionsproduct krystallisirt in langen Nadeln, die bei 110° schmelzen.

Die Untersuchung dieses Körpers bleibt vorbehalten.

462. C. Ris: Ueber das Phenazin.

(Eingegangen am 7. August.)

Werden Brenzcatechin und *o*-Toluyldiamin anhaltend auf 200 bis 220° erhitzt, so entsteht eine schwache Base, welche in mancher Beziehung an das von Ad. Claus¹⁾ beschriebene Azophenylen erinnert und Methylphenazin²⁾ genannt wurde.

Auf Wunsch des Herrn Prof. V. Merz habe ich nun das Phenazin selbst (also eventuell Azophenylen) aus Brenzcatechin und *o*-Phenylendiamin darzustellen versucht.

Die Bereitung auch grösserer Mengen des *o*-Diamins macht gegenwärtig, da das *o*-Nitrilanilin ein leicht zugänglicher Körper³⁾ geworden ist, nur noch geringe Umstände.

Ich erhielt durch Reduction der oberflächlich gereinigten *o*-Nitrobase (Rückstand des Aetherextracts; siehe l. c.) mit Zinnsalz und Salzsäure u. s. w. gut 70 pCt. der theoretischen Menge völlig constant bei 250—251° siedendes *o*-Phenylendiamin.

Zuerst habe ich je 2 g Orthobase und Brenzcatechin während 30 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete, wie bei den Versuchen mit Brenzcatechin und *o*-Toluyldiamin eine aus derben Blättern zusammengesetzte Masse mit oberflächlich grünem Schimmer; dieselbe war feucht und ausserdem die Rohrwandung mit Wasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 1.

²⁾ Diese Berichte XIX, 725.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1749.

tröpfchen beschlagen. Durch Auskochen mit Wasser wurden noch unveränderte Ausgangsmaterialien entfernt; ungelöst blieben 2.2 g ziemlich dunkel gefärbte Blätter. Der Versuch, diesen Körper aus warmem verdünnten Weingeist reinzukrystallisiren, führte nicht zum Ziel und brachte nur dunkle, unerquickliche Substanz.

Bessere Erfolge hatten Sublimationsversuche. Ich bediente mich hierbei des von Claus für die Reinigung seines Azophenylens angewandten Apparats. Ganz unschwer sublimirten lange, hellgelbe, glänzende, spiessige Nadeln, welche zuerst den Schmelzpunkt 169° und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus warmem, absolutem Alkohol den völlig constant gewordenen Schmelzpunkt 171° zeigten. Nach Claus schmilzt das Azophenylen bei $170-171^{\circ}$.

Bei einem neuen Versuch mit 10 g *o*-Phenylendiamin und 10 g Brenzcatechin (vertheilt auf 2 Röhren) erhielt ich 11.5 g in Wasser unlösliche Krystallblätter und daraus durch Sublimation 6.5 g bis zoll-lange, dicke Nadeln. Im Rückstand blieb ziemlich reichlich kohle-artige Substanz.

Die Analyse der Krystalle (Schmelzp. 171°) stimmte auf die vorausgesetzte Formel: $C_{12}H_8N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.11 pCt.
H	4.45	4.74 »

Nicht blos der Schmelzpunkt (s. früher), sondern auch die übrigen Eigenschaften obiger Substanz entsprechen den Mittheilungen von Claus über das Azophenylen. Dieselbe gab mit concentrirter Schwefelsäure, wie letzteres, eine blutrothe und nach Wasserzusatz hellgelbe Lösung. Nicht anders schossen aus der Lösung in alkoholischem Ammoniak beim Einleiten von Schwefelwasserstoff charakteristische, silberglänzende Blättchen an. Auch lösten sich diese Krystalle in concentrirter Schwefelsäure, nach Art des Hydrazophenylens, mit dunkelgrüner, bei mehr zugefügter Säure rother Farbe auf, und letztere sprang bei Wassersusatz ganz ebenso wieder ins intensiv Grüne um.

Platinchlorid schied aus der salzsauren Lösung des Phenazins sofort goldgelbe Blättchen ab, welche, schwefelsäuretrocken, noch 2 Krystallwassermoleküle enthielten, bei 100° getrocknet, wasserfrei waren.

Formel: $(C_{12}H_8N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Gefunden 4.34, berechnet (für 2 Moleküle) 4.47 pCt. Wasser.

Gefunden im anhydrirten Salz 25.24, berechnet 25.28 pCt. Platin.

A. Claus¹⁾ ertheilt dem bei 100° getrockneten Platindoppelsalz seines Azophenylens gleichfalls die oben angeführte Formel.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 601.

Nach den hier gemachten Mittheilungen steht sicher fest, dass das Phenazin und Azophenylen nur ein und derselbe Körper sind.

Claus hat also die Constitution des sogen. Azophenylens, im Sinne des Ausdrucks:

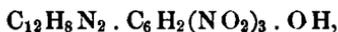


durchaus richtig interpretirt, ohne jedoch hierbei, wie ein Blick in Lehrbücher zeigt, den Beifall aller Fachgenossen zu finden.

Ohne Zweifel entsteht übrigens aus dem *o*-Phenylendiamin und Brenzcatechin zunächst das Hydrophenazin (Hydrazophenylen), welches aber unter Verlust von Wasserstoff, wie auch das Hydromethylphenazin, leicht, so schon beim mässigen Erhitzen, in das Phenazin übergeht.

Zuzüglich einige Beobachtungen über das noch unbekannte Pikrat des Phenazins.

Vermischt man in heisser, benzolischer Lösung gleiche Moleküle Pikrinsäure und Phenazin, so schießt beim Erkalten das Pikrat:



in langen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln an.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	52.81	52.60 pCt.
H	2.70	3.10 »

Die Pikrinsäureverbindung schmilzt zwischen 180—190°, sintert aber früher — schon um 160°. Sie löst sich wenig in kaltem Benzol, reichlicher in kaltem Alkohol und Chloroform, nur spärlich in Aether und so gut wie gar nicht in Petroläther.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass Phenazin auch direct aus dem *o*-Amidophenol beim Erhitzen entsteht, doch bin ich wegen bevorstehender längerer Abwesenheit von Zürich genöthigt, das eingehende Studium dieser Reaction auf den nächsten Winter zu verlegen.

Universität Zürich. Laboratorium des Prof. V. Merz.