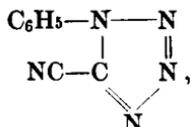
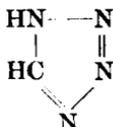


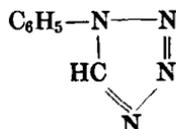
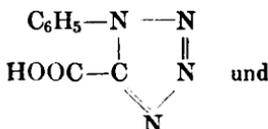
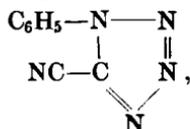
Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dicyanphenylhydrazin gebildete Verbindung



die ich früher¹⁾ beschrieben habe, kann auf gleiche Weise als ein Derivat von dem gleichfalls unbekanntem Körper



aufgefasst werden. Diesen Körper nenne ich Tetrazol. Die Verbindungen



sind demnach resp. Phenylcyanetetrazol, Phenyltetrazolcarbonsäure und Phenyltetrazol.

Upsala, Universitätslaboratorium, October 1886.

554. A. Bernthsen und H. Schweitzer: Das Phenazin (Azophenylen) als Muttersubstanz von Farbstoffen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Folgenden soll kurz über das Hauptresultat einer von uns gemeinsam unternommenen Untersuchung berichtet werden, deren Resultate ausführlicher in einer in diesen Tagen an die Redaction der Annalen abgehenden Mittheilung besprochen werden.

Ich habe mich, wie aus einer früheren Notiz in diesen Berichten²⁾ ersichtlich, seit längerer Zeit bemüht, eine Verbindung

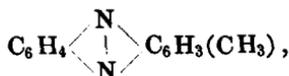


¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907.

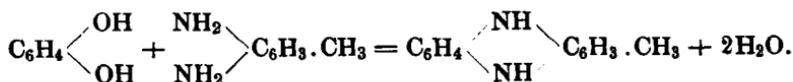
²⁾ Diese Berichte XIX, 420.

darzustellen, welche wegen ihrer Beziehungen zum Anthracen, Acridin und Thiodiphenylamin von hohem Interesse sein, und zumal voraussichtlich wie diese Verbindungen chromogenen Charakter besitzen musste ¹⁾.

Ein Homologes der gesuchten Verbindung, das Methylphenazin,



ist mittlerweile von Merz dargestellt und kurz beschrieben worden ²⁾. Er erhält es durch Erhitzen von *o*-Toluyldiamin mit Brenzcatechin (wobei zunächst seine Hydroverbindung entsteht ³⁾):



Die von mir gesuchte Verbindung heisst hiernach Phenazin.

Dasselbe Methylphenazin ist nun von uns in diesem Sommer durch Abbau eines Farbstoffs der Toluylenrothgruppe dargestellt worden.

Zunächst konnte constatirt werden, dass das Toluylenroth Witt's, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HCl ⁴⁾, welches durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metatoluyldiamin und Oxydation des zunächst gebildeten Indamins »Toluylenblau«, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4$, HCl , entsteht, eine Amidogruppe enthält, welche durch Behandlung mit salpetriger Säure eliminiert wird. Das entstehende Product besitzt vielfache Aehnlichkeit mit dem von Witt durch Einwirkung von *o*-Amidoazotoluol auf α -Naphtylamin dargestellten zu den Chinoxalinen ⁵⁾ gehörigen Eurhodin ⁶⁾.

Dieselbe Beobachtung ist, wie die bezügliche Correspondenz ergeben hat, gleichzeitig mit uns von Witt gemacht worden, welcher uns auch mittheilte, dass das acetylierte Toluylenroth dem Eurhodin ähnlich ist. Im Einverständniss mit Witt haben wir die Untersuchung des Toluylenroths weiter geführt.

Der durch Diazotirung dieses Farbstoffs entstehende Körper besitzt die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Derselbe bildet prächtige, granat-rothe, grünglänzende Nadeln oder flache Prismen, besitzt basischen Charakter, löst sich in verdünnten Säuren mit violetter, in concentrirter Schwefel-

¹⁾ Diese Formel war zwar von Claus schon seinem Azophenylen ertheilt worden, aber ohne überzeugende Gründe.

²⁾ V. Merz, diese Berichte XIX, 725.

³⁾ Vergl. hierzu unsere erwähnte in Aussicht stehende ausführliche Abhandlung.

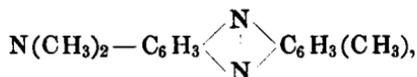
⁴⁾ Diese Berichte XII, 931.

⁵⁾ Dasselbst XIX, 441; s. a. S. 914.

⁶⁾ Dasselbst XVIII, 1119.

säure mit rothbrauner, beim Verdünnen grün, dann blau, schliesslich violett werdender Farbe, in Alkohol mit rother, in Aether mit gelbrother Farbe und ausgezeichneter goldgelber Fluorescenz. Er sublimirt wie das Eurhodin unzersetzt.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, liegt hier das Dimethyl-amido-methylphenazin,

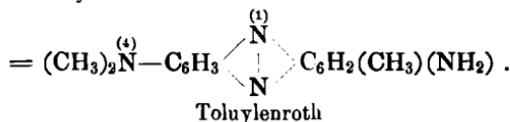
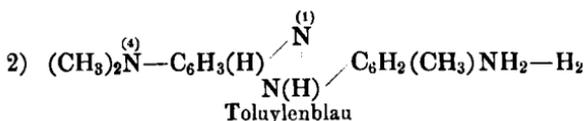
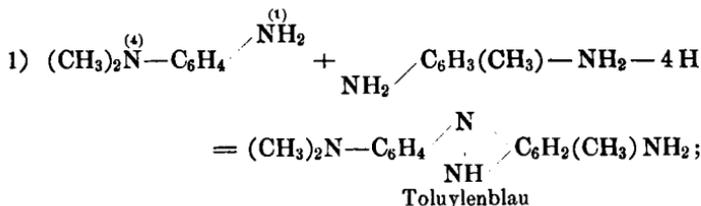


vor.

Durch Anwendung von *p*-Phenylendiamin statt Nitroso-(Amido-)dimethylanilin, d. i. durch Zusammenoxydiren des ersteren mit Metatoluylendiamin — erhält man ein »einfaches« Toluylenblau und dann ein Toluylenroth, welche beide an Stelle der Gruppe —N(CH₃)₂ die Gruppe NH₂ enthalten. Wird dieses »einfachste Toluylenroth«, C₁₃H₁₄N₄, HCl, in analoger Weise mit salpetriger Säure behandelt, so werden zwei Amidgruppen gegen Wasserstoff ersetzt, und es resultirt eine schwach basische, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 117—117.5⁰ sublimirende, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe lösliche Verbindung, deren sorgfältige Untersuchung ausser Zweifel gestellt hat, dass sie mit dem Methylphenazin identisch und mit dem Claus'schen Azophenylen (Phenazin) homolog ist.

Das Phenazin (Methylphenazin) ist also die Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe.

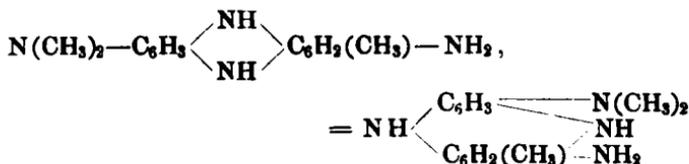
Die Bildung des Toluylenroth geht folgendermaassen vor sich:



Die relative Stellung der Substituenten an den beiden Benzolkernen steht mit ihr in voller Uebereinstimmung, denn da bei der Indaminbildung der Stickstoff der ursprünglichen Nitrosogruppe zu

einer Amidogruppe des Toluylendiaminrestes in Parastellung tritt ¹⁾, so ergibt sich hieraus für das andere Stickstoffatom des Diamins die *o*-Stellung zum Nitrosostickstoff, und es ist andererseits im Nitrosodimethylanilinrest die *o*-Stellung zu jenem nicht besetzt, also mit Leichtigkeit zugänglich.

Dem Leukotoluylenroth kommt sonach die Formel zu:



Die Analogie dieser Constitutionsformel mit derjenigen des Leukomethylenblaus, Leukothionins etc. ist eine frappante. Wie man sieht, wird die Rolle, welche der Schwefel in der Methylenblaugruppe spielt, bei den Leukoverbindungen der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe von einer Imidogruppe übernommen.

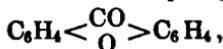
Die erlangten Resultate sind nach verschiedenen Richtungen hin von grösserer Bedeutung. Insbesondere ist, da das Toluylenroth in der nächsten Beziehung zu den Safraninen steht, kaum mehr zweifelhaft, dass letztere auch Phenazinderivate sind. Man vergleiche die im folgenden Hefte dieser Berichte erscheinende Mittheilung.

Heidelberg, den 7. October 1886.

555. C. Graebe und A. Feer: Ueber die Euxanthongruppe.

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine von E. Spiegler²⁾ im Laboratorium von V. Meyer ausgeführte Untersuchung war die frühere Ansicht, dass das Euxanthon wie dessen Muttersubstanz das Diphenylenketonoxyd,



als Ketone anzusehen seien, in Frage gestellt. Da diese Körper sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbinden, so fassten

¹⁾ Vgl. R. Nietzki, diese Ber. XVI, 464; R. Möhlau, daselbst XVI, 2845; ferner z. B. Nietzki, »Organische Farbstoffe«, Trewendt, Breslau, S. 110.

²⁾ Diese Berichte XVII, 807.