

## 627. Karl Eicker: Zur Kenntniss der Phenazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. December.)

Vor einiger Zeit berichteten Otto Fischer und Eduard Hepp<sup>1)</sup> über eine Synthese von Amidonaphtophenazin aus Benzolazo- $\alpha$ -Naphthylamin und *o*-Phenylendiamin.

Ich habe nun auf Veranlassung genannter Herren einige Versuche zur Erweiterung der bezeichneten Synthese ausgeführt, welche im Folgenden beschrieben sind.

Ueber die bei diesen Synthesen zur Anwendung gekommenen Azofarbstoffe sei zunächst noch bemerkt, dass dieselben nach dem von O. Fischer und Eduard Hepp<sup>2)</sup> beschriebenen Verfahren gewonnen wurden.

Das Benzolazo- $\alpha$ -äthyl-naphthylamin krystallisirt aus einem Gemenge von Aether und Ligroin in schönen rothen prismatischen Krystallen mit bläulichem Reflex, schmilzt mehrfach umkrystallisirt etwas höher, wie früher angegeben, nämlich bei 88° und bildet ein in rothvioletten Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, welches bei 181° schmilzt, in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und mit Wasser theilweise dissociirt.

	Gefunden	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>
C	78.4	78.5 pCt.
H	6.4	6.2 »
N	15.4	15.3 »

Benzolazo- $\alpha$ -Dimethylnaphthylamin. Die Darstellung dieses Azokörpers wurde durch Combination von Diazobenzolchlorid mit  $\alpha$ -Dimethylnaphthylamin bewerkstelligt. Letzteres war nach der Vorschrift von Friedländer und Welmans<sup>3)</sup> gewonnen.

Die aus 30 g Anilin, 160 g 20procentiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit bereitete Diazobenzolchloridlösung wurde unter Umrühren in eine lauwarme Lösung von 55 g  $\alpha$ -Dimethylnaphthylamin in 250 g 90procentigem Alkohol gegossen. Nach erfolgter Reaction schied sich auf Zusatz von rauchender Salzsäure zu der rothvioletten Lösung das Chlorhydrat in prachtvollen, glänzenden tiefindig-blauen langen, dünnen Nadeln aus. Das Salz schmolz nach nochmaligem Krystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol bei 105°.

Durch Wasser dissociirt theilweise die alkoholische Lösung unter Abscheidung der gelbrothen Base, welche bisher noch nicht krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII. 341 und 2787.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 256, 256.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3124.

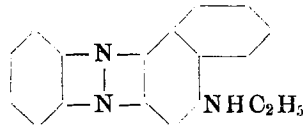
sirt erhalten werden konnte. Dieselbe scheidet sich stets als steifer, scharlachrother bläulich reflectirender Syrup aus ihren Lösungsmitteln ab.

Das Chlorhydrat gab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2Cl$
C	69.2	69.3 pCt.
H	6.05	5.8 »
N	13.3	13.5 »
Cl	11.7	11.4 »

Ich gehe nun zur Beschreibung der mit Hülfe dieser Azofarbstoffe und Orthodiaminen gewonnenen Phenazine über.

1.  $\alpha$ -Aethylamido- $\alpha$ -Naphtphenazin,



Gleiche moleculare Mengen *o*-Phenylendiamin und salzsaures Benzolazoäthylnaphtylamin wurden mit der doppelten Menge absoluten Alkohols unter Druck 5—6 Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt. In dem rothen Reactionsproducte hatte sich eine krystallinische Masse abgeschieden, welche zur Entfernung der harzigen Nebenproducte, sowie des Salmiaks und Anilins mit Wasser und verdünntem Alkohol nachgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop erschien der Rückstand als aus feinen gelben Nadeln bestehend, gemengt mit etwas rothem Harz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol war die Base rein. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, goldgelben Blättchen oder auch Nadeln. Die Hauptmenge der Base war jedoch im gelösten rothen Röhreninhalt allerdings in sehr unreiner Form enthalten und wurde daraus durch Fällen mit Wasser, Auflösen in verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol und Fällung mit Natriumacetat gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Chlorhydrats schliesslich rein erhalten.

Das  $\alpha$ -Aethylamido- $\alpha$ -Naphtphenazin ist unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich schwer in Aether, Benzol und kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform löslich. Aus der Benzollösung fällt Ligroin die Base als gelbes krystallinisches Pulver. Die gelbrothen Lösungen zeigen sehr schöne, gelbgrüne Fluorescenz. Die Verbindung sublimirt in gelben, wolligen Nadelchen, wobei allerdings ein grosser Theil verkohlt. Concentrirte Mineralsäuren lösen die Base mit grüner Farbe. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $169^{\circ}$ .

Gefunden (bei 110° getrocknet)		Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$
C	78.9	79.1 pCt.
H	5.6	5.5 »
N	15.4	15.4 »

Die Salze krystallisiren leicht und zeigen metallischen Glanz, die Lösungen derselben besitzen eine schöne fuchsinrothe Farbe und dissociiren leicht in der Wärme.

Das salzsaure Salz, mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, bildet granatrothe Nadeln von schönem Kupferglanz.

Das Platinsalz bildet einen scharlachrothen Niederschlag, der aus mikroskopischen feinen Nadeln besteht, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

Gefunden		Ber. für $(C_{18}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	20.0	20.3 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet ein rothes mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches in Alkohol schwer löslich ist.

Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{15}N_3HCl + AuCl_3$
Au	32.2	32.0 pCt.

Das Nitrat bildet sich als schwer löslicher, rothbrauner Niederschlag, wenn man zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes verdünnte Salpetersäure setzt. Aus siedendem Alkohol krystallisirt, wird dasselbe in braunrothen, metallisch glänzenden, feinen Nadeln erhalten.

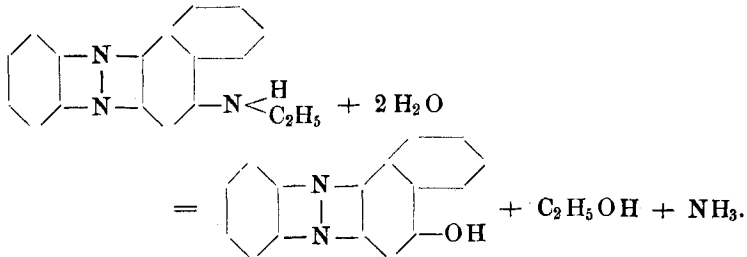
Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{15}N_3HNO_3$
C	64.3	64.3 pCt.
H	5.1	4.7 »
N	16.3	16.6 »

Acetylverbindung. Kocht man die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle aus. Die Lösung enthält noch mehr der Verbindung, welche man nach Zerstörung des Anhydrids mit Wasser als zähe rothe Masse gewann, in welcher Krystalle eingebettet waren. Das rothe Harz lässt sich leicht durch Waschen mit Holzgeist entfernen. Der Rückstand wurde aus Eisessig krystallisirt, wobei kleine, strohgelbe, sehr schwer lösliche rhomboëderförmige Krystalle gewonnen wurden.

Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O$
C	76.3	76.2 pCt.
H	5.7	5.4 »
N	13.2	13.3 »

$\alpha$ -Hydroxynaphtophenazin. Wie zu erwarten, spaltet sich das  $\alpha$ -Aethylamidonaphtophenazin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 175—180° in Ammoniak, Alkohol und dasselbe Oxy-

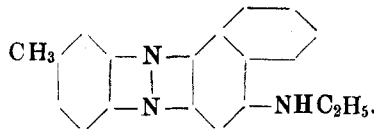
derivat, welches O. Fischer und E. Hepp aus  $\alpha$ -Amidonaphtophenazin (l. c.) erhalten haben.



Das Hydrochlorat dieses Eurhodols war in der Röhre in Form schöner, rother Prismen abgeschieden, deren Oberflächen einen grünen Schimmer besaßen. Die Oxyverbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen rothgelben Nadeln. Zum Ueberfluss wurde noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$
N	11.5	11.4 pCt.

## 2. $\alpha$ -Aethylamido- $\alpha$ -naphthotolazin,



Diese Base wurde aus Benzolazo- $\alpha$ -äthylamidonaphtylamin und 1. 3. 4-Toluyldiamin in derselben Weise wie die vorhin beschriebene Substanz gewonnen. Die im Rohre abgeschiedene Base wurde zweimal aus Alkohol krystallisirt, woraus sie sowohl in sternförmig gruppirten Nadeln als auch bisweilen goldgelben Blättchen anschießt. Sie gleicht täuschend dem  $\alpha$ -Aethylamido- $\alpha$ -naphthophenazin, ist jedoch in den betreffenden Lösungsmitteln etwas schwerer löslich und schmilzt bei  $182^\circ$ .

	Gefunden (bei $110^\circ$ getrocknet)	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$
C	79.0	79.4 pCt.
H	6.2	5.9 >
N	14.5	14.6 >

Die Salze krystallisiren leicht und zeigen Metallglanz; so z. B. läßt sich das Chlorhydrat in schönen, kupferglänzenden Nadeln erhalten, ebenso das Sulfat, während das Nitrat aus Alkohol bronzeschimmernde, braunrothe Nadeln bildet.

	Gefunden	Berechnet
	für das Nitrat	für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HNO}_3$
N	15.8	16.0 pCt.

Das Platindoppelsalz, durch Zusatz von überschüssigem Platinchlorid zu der siedenden Lösung der Base in verdünnter Salzsäure erhalten, bildet scharlachrothe, kleine Nadeln, welche in Wasser und Aether so gut wie unlöslich, besser in siedendem Alkohol löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Pt	19.6	19.7 pCt.

Das Goldsalz ist ein scharlachrothes, mikrokrystallinisches Pulver, in Alkohol schwer, in Wasser gar nicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
Au	31.5	31.3 pCt.

Die Acetylverbindung bildet strohgelbe, prismatische Krystalle, welche in fast allen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

### 3. $\alpha$ -Phenylamido- $\alpha$ -Naphhtotolazin.

Aus gleichen Molekülen *m-p*-Toluylendiamin und Benzolazo- $\alpha$ -phenylnaphtylaminchlorhydrat<sup>1)</sup> wurde dieser Körper nach demselben Verfahren, wie die beiden vorhergehenden Basen erhalten. Die Schwierigkeit der Reindarstellung trat hier in erhöhtem Maasse hervor, da beträchtliche Mengen harziger Producte neben dem Phenazin gebildet werden. Die Krystallisation ist daher schwierig; sie gelingt noch am besten aus siedendem Alkohol, wobei sehr feine messinggelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 214° erhalten wurden, welche in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Die Sublimationsfähigkeit der Base ist eine sehr geringe. Die Lösungen der Base sind gelbroth und zeigen eine starke, gelbgrüne Fluorescenz. Concentrirte Mineralsäuren lösen die Base mit grüner Farbe.

	Gefunden	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>
C	82.1	82.4 pCt.
H	5.3	5.1 »
N	12.6	12.5 »

Die Salze zeichnen sich gleichfalls durch Schwerlöslichkeit aus, ihre Lösungen besitzen eine schöne, bordeauxrothe Farbe. Das Chlorhydrat ist in kleinen braunrothen, metallisch glänzenden Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind, erhältlich. Das Nitrat wurde durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrats in braunen Flocken gewonnen, welche aus siedendem Alkohol krystallisirt feine, braune Nadeln mit Bronze glanz bilden, welche in Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

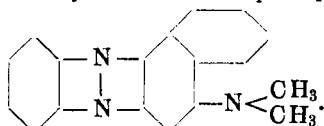
<sup>1)</sup> O. Fischer und E. Hepp, Ann. Chem. Pharm. 256, 256.

Das Platinsalz bildet dunkelrothe, mikroskopisch kleine Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $(C_{23}H_{17}N_3HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	16.2	16.5 pCt.

Das Golddoppelsalz ist ein braunrothes, mikrokrystallinisches Pulver.

#### 4. $\alpha$ -Dimethylamido- $\alpha$ -Naphthophenazin



Diese Base wurde aus *o*-Phenylendiamin und Benzolazo- $\alpha$ -Dimethylnaphtylamin gewonnen. In dem braunen Reactionsproducte hatte sich nur wenig von der Base krystallinisch abgeschieden, die Hauptmenge befand sich in der braunen Lösung. Die Lösung wurde verdampft, der harzige Rückstand zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit kaltem verdünnten Alkohol gewaschen, sodann in verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat die Base gefällt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet feine, bräunlichgelbe Nadeln, welche bei  $221^\circ$  schmelzen. Diese lösen sich mit gelbrother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz schwer in Aether und Ligroin, leichter in Benzol, Toluol und kaltem Alkohol. Die Base sublimirt in wolligen Nadelchen und wird von concentrirter Salz- oder Schwefelsäure mit grüner Farbe aufgenommen. In Eisessig oder verdünnten Mineralsäuren löst sie sich mit kirschrother Farbe. O. N. Witt<sup>1)</sup> hat bereits ein Dimethylamidonaphthophenazin (Dimethylnaphteurhodin) gewonnen, dasselbe ist isomer mit dem meinigen. Der Unterschied liegt in der Stellung der Amidogruppe. Bei dem Witt'schen Derivat, dessen Salze sich mit rothvioletter Farbe lösen, ist die Dimethylamidogruppe im Benzolkern, bei meiner Base hingegen im Naphtalinkern.

Die bei  $110^\circ$  getrocknete Base ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$
C	78.8	79.1 pCt.
H	5.6	5.5 »
N	15.4	15.4 »

Die Salze krystallisiren leicht und besitzen Metallglanz.

Das Chlorhydrat, durch Ansäuern einer heissgesättigten alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in Form eines Breies kleiner Nadeln gewonnen, ist von granatrother Farbe. Es löst

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 719.

sich in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich leicht auf und krystallisirt daraus in rothen Nadeln mit schönem Kupferglanz.

Das Sulfat bildet ebenfalls kupferglänzende Nadeln.

Das Nitrat ist sehr schwer löslich und wird leicht durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure gewonnen. Die abgeschiedenen braunen Flocken wurden aus siedendem Alkohol in broncefarbigen Nadelchen gewonnen.

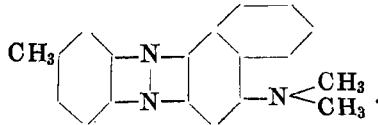
Das Platinsalz bildet bräunlichrothe Nadelchen, welche in Wasser fast gar nicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Gefunden		Berechnet
bei 110° getrocknet		für $(C_{18}H_{15}N_3HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	20.2	20.3 pCt.

Das Goldsalz bildet braunrothe Nadeln.

Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{15}N_3HCl + AuCl_3$
Au	32.4	32.0 pCt.

#### 5. $\alpha$ -Dimethylamido- $\alpha$ -naphthotolazin,



Diese Base wurde nach bekannter Vorschrift aus *m-p*-Toluylen-diamin und Benzolazo- $\alpha$ -dimethylnaphtylamin dargestellt. Dasselbe gleicht sehr der vorher beschriebenen Base und bildet wie diese bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 230°. Auch bei der Darstellung dieser Base bilden sich viele harzige Nebenproducte, welche die Reindarstellung erschweren. Am besten krystallisirte sie aus siedendem Alkohol, nachdem die harzigen Bestandtheile in ähnlicher Weise entfernt waren, wie bei der unter 4 beschriebenen Verbindung. Die Base verhält sich dem  $\alpha$ -Dimethylamido- $\alpha$ -naphthophenazin sehr ähnlich, ist nur etwas schwerer löslich. Sie sublimirt unter theilweiser Verkohlung in feinen wolligen Nadelchen.

Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$
C	79.2	79.4 pCt.
H	6.0	5.9 »
N	14.9	14.6 »

Die Base löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit kirschrother, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Das Chlorhydrat und Sulfat bilden in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, granatrothe, kupferglänzende Nadeln.

Das Nitrat krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen, in Wasser sehr schwer löslichen, bronceschimmernden Nadeln.

Das Platinsalz löst sich fast nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und bildet mikroskopisch kleine braunrothe Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
	bei 110° getrocknet	für $(C_{19}H_{17}N_3HCl_2 + PtCl_4)$
Pt	19.9	19.7 pCt.

Das Golddoppelsalz,  $C_{19}H_{17}N_3HCl + AuCl_3$ , bildet bräunlichrothe Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
	bei 110° getrocknet	
Au	31.2	31.3 pCt.

Die Entstehungsweisen des  $\alpha$ -Dimethylamido- $\alpha$ -naphthophenazins und -tolazins beweisen, wie O. Fischer und Hepp<sup>1)</sup> gegenüber Fr. Kehrman bereits hervorgehoben haben, dass das von denselben dargestellte  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -naphthophenazin thatsächlich die primäre Amidogruppe enthält.

### 628. W. Palmaer: Ueber die Iridiumammoniakverbindungen I.

(Eingegangen am 31. December.)

Vor etwa 2 Jahren erwähnte ich in einer vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup>, dass es mir gelungen sei, ammoniakalische Verbindungen des Iridiums von drei verschiedenen Typen darzustellen. Seitdem habe ich die Verbindungen, welche auf ein Atom Metall fünf Moleküle Ammoniak enthalten, etwas näher studirt und werde nun darüber berichten. Die entsprechenden Verbindungen von Kobalt, Chrom und Rhodium werden gewöhnlich »Purpureosalze« genannt; da sie aber beim Rhodium und Iridium schwach gelblich sind, scheint jener Name weniger zutreffend. Ich habe sie »Pentaminverbindungen« genannt, welcher Name mit Cleve's Nomenclatur für ammoniakalische Metallverbindungen<sup>3)</sup> in Einklang steht.

Iridumpentamintrichlorid,  $Ir(NH_3)_5Cl_3$ .

Diesen Körper erhält man beim Umkrystallisiren der Producte von Ammoniak und Iridiumtri- und Tetrachlorid (bezw. deren Doppelsalze) als tief weinrothe, octaëderähnliche Krystalle, deren Zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2788.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 15.

<sup>3)</sup> »On ammoniacal platinum bases«, Kungl. Svenska Vet. Akad. Handlingar, Bd. 10, No. 9, S. 86.