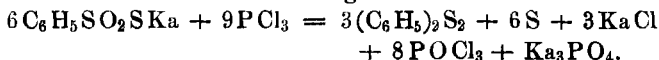
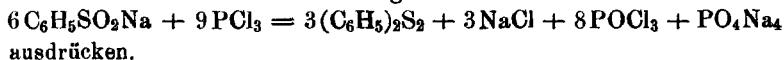


Thiosalzes reducierend — unter Bildung von Phenyldisulfid und Oxychlorid etwa im Sinne der Gleichung:



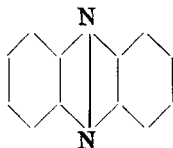
eingewirkt hatte. Dass auch auf benzolsulfinsaures Natrium Phosphorchlorür unter Bildung von Phenyldisulfid reagirt, haben wir endlich durch einen besonderen Versuch dargethan. Dieser, der analog dem erwähnten der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzolsulfinsaures Natrium angestellt wurde, ergab ein in der Sodalösung unlösliches krystallinisches Product, welches aus Alkohol in den für Phenyldisulfid charakteristischen, bei 60° schmelzenden Nadeln krystallisirte. In der wässrigen Salzlösung liessen sich reichliche Mengen von phosphorsaurem Salze nachweisen.

Das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen das benzolsulfinsaure Salz lässt sich durch die Gleichung:

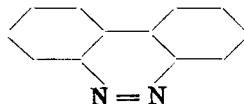


618. Ernst Täuber: Zur Kenntniss des Diphenylenazons. (Eingegangen am 3. December.)

Das Diphenylenazon, dessen Synthese kürzlich ¹⁾ beschrieben wurde, ist ein Isomeres des Phenazins oder Azophenylens. Die beiden Verbindungen stehen zu einander in denselben Beziehungen wie Anthracen und Phenanthren:



Phenazin.



Diphenylenazon.

Diese Beziehungen fordern zu einem Vergleich der beiden Körper auf.

Das Diphenylenazon wurde deshalb noch etwas eingehender untersucht als dies bisher geschehen ist, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der für das Azodiphenylen von seinem Entdecker Claus in einer Reihe von Abhandlungen, welche in den Jahrgängen V bis VIII dieser Berichte erschienen sind, angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3081 ff.

Ich gebe zunächst eine Beschreibung des Diphenylenazons, soweit dies nicht bereits geschehen und knüpfe daran eine Vergleichung mit dem Phenazin.

Das Diphenylenazon oder Phenazon, wie ich es abgekürzt nennen will, lässt sich nur schwierig sublimiren, wiewohl es fast unzersetzlich flüchtig ist. Das Sublimat besteht aus hell grünlichgelben flachen Nadeln von dem früher angegebenen Schmelzpunkt 156° .

Mit Wasserdämpfen ist das Phenazon nicht flüchtig.

Die frühere Angabe, dass die Salze desselben nur in Lösung beständig seien, bedarf einer Berichtigung.

Zunächst lässt sich ohne Schwierigkeiten ein Gold- und ein Platindoppelsalz darstellen. Beide Salze sind in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiren in gelben Nadelchen. Das bei 120° getrocknete Platindoppelsalz wurde analysirt und ergab den für die Formel $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{HCl})$ berechneten Platingehalt.

	Gefunden	Berechnet
Platin	25.1	25.26 pCt.

Das chromsaure Salz lässt sich gleichfalls sehr leicht erhalten. Man löst das Phenazon in verdünnter Schwefelsäure, fügt zu der heissen Lösung eine ebensolche Lösung von überschüssiger Chromsäure und lässt erkalten. Das chromsaure Salz scheidet sich dann in Form schöner rother Nadelchen aus, die sehr schwer löslich sind.

Die Pikrinsäureverbindung des Phenazons wird schön krystallisirt erhalten, wenn man sehr verdünnte heisse benzolische Lösungen der beiden Componenten zusammengiesst. Beim Erkalten scheidet sich die äusserst schwer lösliche Verbindung in braunen Nadeln, die zu federartigen Gebilden verwachsen sind, aus. Das Pulver des Pikrats ist schwefelgelb, es schmilzt bei 194° , sintert jedoch schon von 190° an zusammen.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes stellt man eine heissgesättigte Lösung des Phenazons in überschüssiger circa 15procentiger Salzsäure her und lässt die Lösung langsam erkalten; dabei scheidet sich das salzsaure Salz in broncefarbigen glänzenden flachen Prismen aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen lassen ohne sich zu verändern. Im Vacuum dagegen und schon bei gelindem Erwärmen verlieren sie die Salzsäure, was sich durch Verwittern der Krystalle kundgiebt. Ebenso wird das Salz durch Wasser dissociirt.

Gegen Oxydationsmittel ist das Phenazon ausserordentlich beständig. 0.5 g desselben wurden mit einer Auflösung von 5 g Chromsäure in 50 ccm Wasser, der noch 2 g Schwefelsäure zugefügt waren, 10 Stunden lang gekocht. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirte chromsaures Phenazon in reichlicher Menge. Dasselbe lieferte 0.3 g reine Base zurück. Berücksichtigt man, dass das chromsaure Salz

in Wasser ein wenig löslich ist, so scheint die Chromsäure überhaupt nicht oxydirend gewirkt zu haben.

Ebensowenig wirkten Kaliumpermanganat und verdünnte Salpetersäure oxydirend.

Das Verhalten des Phenazons gegen Reductionsmittel ist bereits in der ersten Abhandlung eingehend geschildert worden. Es wurde erwähnt, dass Natriumamalgam keine sichtbare Wirkung hervorbringt, dass dagegen durch Zink und Salzsäure die Azogruppe in die Hydrazogruppe übergeführt wird unter Bildung des Diphenylenhydrazons, einer sehr oxydablen Verbindung.

Bezüglich der Bildung des Hydrazons sei bemerkt, dass dieselbe auch durch Zinn und Salzsäure herbeigeführt werden kann, dass dagegen eine Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure anscheinend ganz ohne Wirkung ist; denn die Lösung behält auch beim Kochen ihre intensiv gelbe Farbe.

Da Claus das Azophenylen durch alkoholisches Schwefelammon zum Hydrazophenylen, einer wohl charakterisirten Verbindung reducirt hat, so wurde auch das Verhalten des Phenazons gegen jenes Reagens studirt. Es zeigte sich, dass hierbei keine Veränderung eintritt.

Das Verhalten des Phenazons gegen Brom ähneln dem des Phenazins.

Fügt man zur Lösung des Phenazons in Benzol Brom, so fällt ein ziegelrother krystallinischer Niederschlag. Derselbe nimmt beim Trocknen eine rein gelbe Färbung an, ohne jedoch sein Brom zu verlieren; denn auch die während 5 Stunden bei 100° getrocknete Substanz besitzt noch einen starken Bromgehalt.

Vergleichen wir die Eigenschaften des Phenazins mit denen des Phenazons, so beobachten wir in vielen Punkten Uebereinstimmung. Immerhin fehlt es nicht an charakteristischen Unterschieden, die ich hier zusammenstellen will:

Das Phenazin ist mit Wasserdämpfen flüchtig, das Phenazon ist es nicht. Das Phenazin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, das Phenazon mit schwefelgelber Farbe.

Das Phenazin wird durch alkoholisches Schwefelammon und auch durch Zinnchlorür zur Dihydroverbindung reducirt, dieselbe löst sich mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Das Phenazon bleibt bei der gleichen Behandlung unverändert; durch Zinn und Salzsäure oder durch Zink und Salzsäure wird es dagegen zur Hydrazoverbindung reducirt. Dieselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit derselben gelben Farbe wie das Azon.

Das Phenazin schmilzt bei 171°, das Phenazon bei 156°.

Die gelbe Pikrinsäureverbindung des Phenazins erweicht von

160° an, und schmilzt zwischen 180 und 190°. Die braune Pikrinsäureverbindung des Phenazons bleibt bis 190° unverändert und schmilzt bei 194°.

Dies sind die augenfälligsten Unterschiede der beiden isomeren Verbindungen; sie sind gewiss ausreichend um im gegebenen Falle zu entscheiden, welche von beiden vorliege.

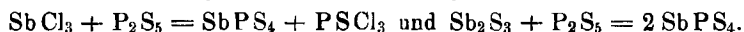
Zum Schlusse sei bemerkt, dass auch einige andere Dinitrokörper, welche eine neue Ringschliessung mittelst der Azogruppe möglich erscheinen lassen, wie z. B. β -Dinitronaphtalin (1.8) der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen worden sind. Die Versuche sind noch nicht weit genug gediehen, um darüber berichten zu können.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

619. Emanuel Glatzel: Ueber das Antimonsulfophosphat, SbPS_4 .

(Eingegangen am 1. December.)

Das Antimonsulfophosphat, SbPS_4 , lässt sich in doppelter Weise gewinnen, entweder durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Phosphorpentasulfid oder von Antimontrisulfid auf Phosphorpentasulfid. Der Darstellung liegen folgende Gleichungen zu Grunde:



Wird das Antimonsulfophosphat aus Antimontrichlorid und Phosphorpentasulfid bereitet, so verfährt man am besten folgendermaassen: Man bringt 40 g Phosphorpentasulfid und 80 g Antimontrichlorid, von letzterem also etwa doppelt so viel, als die nach der ersten Gleichung berechnete Menge beträgt, in fein zerriebenen Zustande in eine Glasretorte, mischt die Stoffe in derselben durch Umschütteln und erwärmt die Retorte mit aufwärts gekehrtem Halse etwa eine Stunde lang, auf einem Sandbade, mittels eines Bunsen'schen Einbrenners. Das Antimontrichlorid kommt hierdurch bald zum Schmelzen, und es beginnt ganz unmerklich die Einwirkung desselben auf das Phosphorpentasulfid. Nach der angegebenen Zeit stellt man die Retorte mit nach unten zu geneigtem Halse auf ein Drahtnetz und erhitzt dieselbe durch einen Dreibrenner. Hierbei destillirt Thio-phosphorylchlorid, PSCl_3 , und das überschüssig verwendete Antimontrichlorid ab, und es bleibt das entstandene Antimonsulfophosphat als hellgelb gefärbte Masse in der Retorte zurück. Nach erfolgter Destillation entfernt man das Drahtnetz und erhitzt die Retorte über