

Eine neue Synthese des Phenazins

von

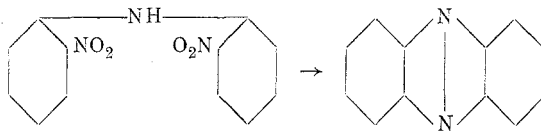
Alfred Eckert und **Karl Steiner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

In der vorhergehenden Arbeit haben wir festgestellt, daß Nitroanthrimide bei Reduktion in alkalischer Lösung Ammoniak abspalten und in Oxyanthrimide übergehen, während bei Anwendung saurer Reduktionsmittel Indanthrenderivate gebildet werden.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des 2-2'-Dinitrodiphenylamins bei der Reduktion untersucht. Bei Reduktion in alkalischer Lösung haben wir in diesem Falle keine Abspaltung von Ammoniak nachweisen können. Behandelt man aber das 2-2'-Dinitrodiphenylamin mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man in sehr guter Ausbeute Phenazin, das man nach dieser Methode leicht rein und in großer Menge darstellen kann.



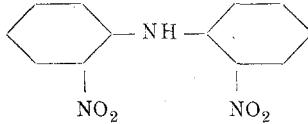
Die Synthese von Phenazin und von Phenazinderivaten aus Diphenylaminabkömmlingen ist zwar schon mehrfach gelungen,¹ doch lassen bei den in Betracht kommenden

¹ Nietzki, Berl. Ber., 28, 2975, 2978 (1895). — Lindgaard, Inaug. Diss., Basel 1893. — J. Th. Hewitt, Soc., 95, 577. — Kehrman und Havas, Berl. Ber., 46, 341 (1913).

Methoden entweder die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig oder die Ausgangsmaterialien sind schwer zu beschaffen.

Experimenteller Teil.

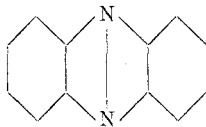
2-2'-Dinitrodiphenylamin



haben wir bequemer als Juillard¹ durch Kondensation von *o*-Nitroanilin mit *o*-Brom- oder *o*-Chlornitrobenzol dargestellt.

3 g *o*-Nitroanilin, 5 g *o*-Bromnitrobenzol, 1·5 g Natriumkarbonat und eine Spur Kupferchlorür werden, innigst gemischt, 3 bis 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die Reaktion beginnt schon bei niedriger Temperatur. Nach beendeter Kohlendioxydentwicklung kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol um. Die Ausbeute ist quantitativ. Fp. 169°. Die sonstigen Eigenschaften stimmen vollständig mit den von Juillard angegebenen überein. An Stelle des *o*-Bromnitrobenzols kann auch *o*-Chlornitrobenzol verwendet werden, nur ist es nötig, etwas länger und höher zu erhitzen. Man destilliert dann mit Wasserdampf die unverändert gebliebenen Ausgangsmaterialien ab und krystallisiert das Rohprodukt unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig um. Die Ausbeute ist schlechter als bei Verwendung von *o*-Bromnitrobenzol (etwa 70%), auch ist das entstandene Produkt nicht so rein.

Zur Darstellung von Phenazin



¹ Bull. (3), 33, 1178 (1905).

haben wir 1 Teil 2-2'-Dinitrodiphenylamin, in Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 2 Teilen Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure versetzt. Schon nach kurzem Kochen färbt sich die Flüssigkeit intensiv blaugrün.¹ Zur Beendigung der Reaktion kocht man noch eine Stunde und dampft dann zur Trockene ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die entstandene chinhydronartige Verbindung von Phenazin und Dihydrophenazin oxydiert. Als Oxydationsmittel kann man Kaliumpermanganat, Braunstein, Eisenchlorid oder Wasserstoffsperoxyd verwenden. Man versetzt z. B. mit gerade soviel Wasserstoffsperoxyd, daß die grüne Färbung verschwindet und schüttelt nach gelindem Erwärmen die jetzt mißfarbige, blaue Flüssigkeit mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisiert man aus Alkohol um. Fp. 171°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenazin blutrot.

6·208 mg gaben 0·856 cm³ N (24°, 744 mm).

In 100 Teilen ber. für C₁₂H₈N₂: N = 15·56, gef. N = 15·51.

¹ Phenazin gibt mit Zinnchlorür eine blaugrüne Färbung. Claus, A., 168, 1 (1873); Hinsberg und Garfunkel, A., 292, 258 (1896).