

der Formel $R_1 \cdot CO \cdot C(NO) \cdot R_2$, z. B. Nitrosoacetone und Nitrosonaphtol, der Acetessigester durch Benzoylacetone und Malonsäureester vertreten werden kann.

Bei Ausführung dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Hülfe meines Assistenten, des Herrn Dr. Hugo Weil, zu erfreuen. Ich sage demselben meinen herzlichsten Dank.

Das Phenazin als Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe;

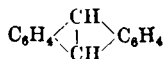
von *August Bernthsen* und *Hugo Schweitzer*.

(Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg, mitgetheilt von Letzterem.)

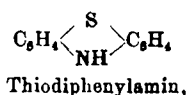
(Eingelaufen den 10. October 1886.)

Zu den interessantesten neueren Ergebnissen auf chemischem Gebiete gehört die Erkenntniß der Thatsache, daß gewisse als „ringförmig“ bezeichnete Atomgruppierungen, wie sie im Benzol, Naphtalin, Anthracen, Pyridin u. s. w. nachgewiesen worden sind, sich weit verbreitet finden und mit besonderer Leichtigkeit zu bilden vermögen. Unter diesen ist von hervorragendem Interesse diejenige, welche im Anthracen verwirklicht und dadurch charakterisirt ist, daß zwei Phenylengruppen durch zwei Atomgruppen verbunden sind, welche in den Benzolresten beiderseits die Orthostellung zu einander einnehmen, so daß sie mit den bezüglichen Kohlenstoffatomen einen dritten sechsgliedrigen Ring bilden.

Dem Anthracen :



sind durch aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangene ausführlichere Untersuchungen zwei analog constituirte Verbindungen an die Seite getreten, das Acridin *) und das Thiodiphenylamin **) :



welche beide mit sehr großer Wahrscheinlichkeit als Diorthoverbindungen ***) aufzufassen sind.

Diese beiden Verbindungen dürfen noch aus einem anderen Grund ein größeres Interesse beanspruchen : sie sind wie das Anthracen Muttersubstanzen von schönen Farbstoffen; so ist das Chrysanilin ein Diamidophenylacridin, und das Thiodiphenylamin geht durch den Eintritt von Amidgruppen oder Hydroxylen in die Leukoverbindungen von Farbstoffen über, von welchen das Methylenblau der hervorragendste Vertreter ist †).

Aus diesen Gründen mußte es wünschenswerth erscheinen, zu untersuchen, ob noch andere Diorthodiphenylenderivate existenzfähig sind und ob solche gleichfalls den Charakter von Chromogenen besitzen. Die Aufmerksamkeit mußte sich zumal auf die Verbindung :



richten.

Eine Substanz dieser Formel war zu Beginn dieser Arbeit nicht mit Sicherheit bekannt, denn obschon Claus seinem Azophenylen, welches er durch trockene Destillation von

*) Diese Annalen **224**, 1.

) Dasselbst **230, 74.

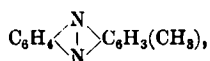
***) Bezüglich des Thiodiphenylamins vergl. diese Annalen **230**, 99 und R. Mühlau, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2013.

†) a. a. O.

azobenzoësauren Salzen dargestellt hat, jene Constitutionsformel zuertheilt hatte, so fehlte doch jeder Anhaltspunkt zur näheren Begründung derselben, so daß ihre Richtigkeit sehr fraglich erschien.

Ueber Versuche zur Darstellung der Verbindung (I) habe ich zu Anfang dieses Jahres an anderem Orte kurz berichtet *). Während dieselben zunächst zu einem anderen als dem erwarteten Resultat führten, ergaben sich durch die Arbeiten anderer Chemiker einige Anhaltspunkte für den von mir vorausgesehenen *) chromogenen Charakter der gesuchten Verbindung; so steht dieselbe nach O. Fischer und E. Täuber **) möglicherweise in einer näheren Beziehung zu Harmin und Harmalin, und das von Witt aufgefundene ***) *Eurhodin* erwies sich durch dessen weitere Mittheilungen †) als Amidoderivat eines Hinsberg'schen Chinoxalins, welches als mit der Verbindung (I) verwandt erschien.

Ein Homologes der gewünschten Verbindung hat dann mittlerweile V. Merz ††) kennen gelehrt. Aus dem Einwirkungsproduct von Brenzcatechin auf o-Toluyldiamin bei 200 bis 220° erhielt dieser Forscher durch längeres Kochen mit Alkohol eine Verbindung von der Formel $C_{13}H_{10}N_2$ oder :



welche er mit dem Namen Methylphenazin bezeichnet, indem er die homologe Verbindung (I) Phenazin nennt. Merz hat vorläufig einige Eigenschaften dieser Verbindung (s. u.) angegeben und darauf hingewiesen, daß sie durch Schwefel-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 420.

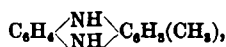
) Dasselbst **19, 400.

***) Dasselbst **19**, 1119.

†) Dasselbst **19**, 441 und 914.

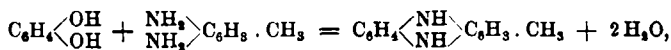
††) Dasselbst **19**, 725.

ammonium zu einer leicht wieder oxydirbaren Hydroverbindung, wahrscheinlich :



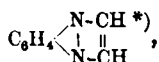
„Methylhydrophenazin“, reducirt werde. Er hält es für wahrscheinlich, daß das Claus'sche Azophenylen thatsächlich das niedere Homologe des Methylphenazins (also Phenazin) sei.

Bei der Wiederholung der Merz'schen Versuche hat sich gezeigt, daß diese Hydroverbindung das directe Einwirkungsproduct von Brenzcatechin auf o-Toluyldiamin ist, entsprechend der Gleichung :



und daß es leicht, z. B. durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung, zu Methylphenazin oxydirt werden kann.

So ist durch die Mittheilung von Merz das nächst höhere Homologe des Phenazins zugänglich geworden. Das Phenazin erscheint also thatsächlich als ein Acridin, in welchem nochmals (CH)“ gegen N ersetzt worden ist, oder als ein Chinoxalin :



mit welchem sich ein neuer Benzolkern verschmolzen hat.

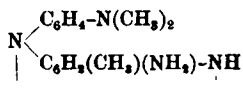
Die Frage nach der Chromogennatur des Phenazins, welche seither noch unerledigt geblieben ist, findet nunmehr im Folgenden ihre Lösung.

Es hat sich ergeben, daß das Toluylenroth, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$, jener den Safraninen ähnliche und mit ihnen unzweifelhaft nahe verwandte Farbstoff, welchen O. N. Witt 1879 **) aufgefunden und als „Neutralroth“ in die Technik eingeführt hat, ein dimethylirtes Diamidoderivat des Methylphenazins ist.

*) Oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N=CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N=CH} \end{array}$ (Hinsberg's Formel).

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 931.

Das Toluylenroth, $C_{15}H_{16}N_4$, HCl, entsteht durch Oxydation des „Toluylenblau“, $C_{15}H_{16}N_4$, HCl, welches seinerseits durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Toluylendiamin dargestellt wird und als „Indamin“ *) die Constitution :



besitzt.

Behandelt man das Toluylenroth unter geeigneten Bedingungen mit salpetriger Säure, so gelingt es, aus demselben eine Amidogruppe zu eliminiren, und es entsteht eine schön krystallisirende und sublimirende Verbindung, welche dem Witt'schen Eurhodin (s. o.) in den meisten Punkten durchaus ähnlich und offenbar damit nahe verwandt ist.

Während ich diese Verbindung gemeinsam mit Herrn Dr. H. Schweitzer einer näheren Untersuchung unterwarf, erhielt ich von meinem Freund O. N. Witt die Mittheilung, dafs er gleichfalls die Diazotirbarkeit des Toluylenroths beobachtet und die Eurhodinnatur des erhaltenen Products erkannt habe, sowie dafs auch das acetylrte Toluylenroth dem Eurhodin ähnlich sei.

Nach Uebereinkunft mit Witt haben wir alsdann die Untersuchung unsererseits weiter geführt.

Die erhaltene Verbindung hat bei den Analysen die Formel $C_{15}H_{15}N_3$ ergeben.

Berücksichtigt man nun, dafs das Toluylenroth die aus dem Nitrosodimethylanilin stammende Gruppe $N(\text{CH}_3)_2$ voraussichtlich unverändert enthält und dafs dieselbe auch bei der Diazotirung wohl unverändert bleiben mufs, ferner, dafs wegen der Ableitung des Toluylenroths vom Toluylendiamin eine an einen Benzolkern gebundene Methylgruppe zugegen

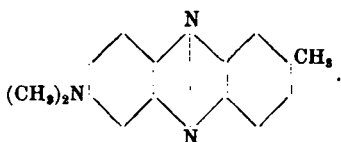
*) Vgl. R. Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 464.

sein wird, so nimmt die empirische Formel $C_{15}H_{15}N_3$ die folgende Gestalt an :



und die erhaltene Verbindung erscheint als ein Dimethylamido-methylphenazin.

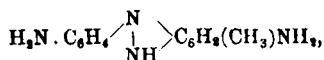
Der Vergleich desselben mit dem Eurhodin läßt über die gleichartige chemische Natur beider Substanzen keinen Zweifel und macht schon allein die Richtigkeit obiger Ableitung und somit die folgende Constitutionsformel wahrscheinlich :



Das Toluylenroth erscheint alsdann als ein Amidoderivat dieser Verbindung.

Um indessen die Beweisführung zu einer directeren zu gestalten, war es wünschenswerth, das Toluylenroth wo möglich in das Methylphenazin selbst überzuführen. Dies liefs sich nicht beim gewöhnlichen Farbstoff dieses Namens durchführen, weil es an Mitteln, die $N(CH_3)_2$ -Gruppe glatt gegen Wasserstoff auszuwechseln, fehlt, und auch der Versuch eines Austausches gegen OH auf Schwierigkeiten stiefs. Auf einem anderen Wege liefs sich indess das erwünschte Ziel ohne gröfsere Schwierigkeit erreichen.

Stellt man sich nämlich durch Zusammenoxydiren eines Gemisches gleicher Molecule Phenylendiamin und Metatoluylendiamin dasjenige Indamin dar, welches ich als „einfachstes Toluylenblau“ bezeichnen möchte :

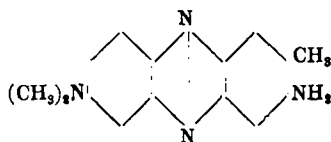


eine übrigens nicht blaue, sondern violette, aber sonst dem Toluylenblau ganz ähnliche Verbindung, so erhält man daraus durch Oxydation das „einfachste Toluylenroth“, $C_{13}H_{14}N_4 \cdot HCl$,

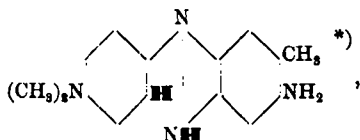
einen Farbstoff, welcher entsprechend den obigen Darlegungen nunmehr zwei Amidogruppen enthalten, also ein Diamidomethylphenazin, $C_{12}H_5N_2(CH_3)(NH_2)_2$, sein müßte.

In der That ist es gelungen, durch salpetrige Säure zwei Stickstoffatome aus dieser Verbindung zu eliminiren; und das entstandene Product (gelbliche, schön sublimirende Nadeln) hat sich in jeder Beziehung als *identisch* erwiesen mit dem von Merz beschriebenen und von uns zum Vergleich dargestellten *Methylphenazin*.

Das Toluylenroth ist folglich ein Dimethyldiamidomethylphenazin, entsprechend der Constitutionsformel :



und seine Bildung aus dem Toluylenblau :



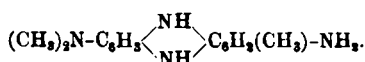
dessen Constitution Nietzki **) aufgeklärt hat, findet nunmehr überraschend einfach ihre Erklärung durch die Annahme, daß die durch den Druck hervorgehobenen zwei Wasserstoffatome diejenigen sind, welche bei der Oxydation austreten. Die Stellung der Amidogruppen und des Methyls bestimmt sich daraus, daß erstere in dem Toluylenblau die Parastellungen zum verbindenden (Diphenylamin-) Stickstoff einnehmen, wie dies bei allen Indaminen der Fall ist **). Dadurch ist die (ursprüngliche) zweite Amidogruppe des Toluylendiamins, als eines Metadamins, in Orthostellung zu dem neu hinzutretenden Stickstoff der ursprünglichen Nitrosogruppe orientirt.

*) Diese Formel ist identisch mit der S. 336 gegebenen.

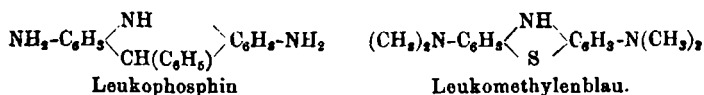
**) Vergl. Nietzki, a. a. O.

Hierin liegt gleichzeitig ein directer Beweis dafür, daß die beiden Stickstoffatome der Mittelgruppe an dem einen Benzolkern zu einander in Orthostellung (und an dem anderen nicht in Parastellung) stehen.

Die Leukoverbindung des Toluylenroths erhält hiernach die Formel :

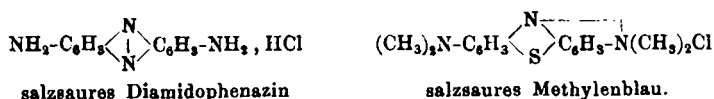


Das Toluylenroth tritt nunmehr in nahe Analogie zu dem Chrysanilin und den Farbstoffen der Methylenblaugruppe, welche besonders bei einem Blicke auf die Formeln der Leukoverbindungen hervortritt :



Die Rolle, welche der Schwefel in den Thioninfarbstoffen spielt, wird also bei den Leukoverbindungen der Toluylenrothgruppe von einer Imidgruppe übernommen.

Während aber auch die Farbbasen Phosphin und Toluylenroth analog constituirt sind (eine diagonale Bindung in der Mittelgruppe enthalten), ist die Analogie zwischen letzteren und dem Methylenblau aus nahe liegenden Gründen eine minder vollkommene :



Das experimentelle Detail dieser Untersuchung ist im Folgenden niedergelegt.

1) Diazotirung des Witt'schen Toluylenroths.

Toluylenroth wird in Portionen von 50 g in der 15 bis 20 fachen Menge Alkohol unter Zugabe einer gröfseren Menge concentrirter H_2SO_4 (so viel, daß die rothe Färbung der

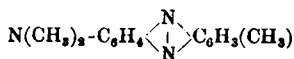
Lösung beginnt sich in Violett zu verwandeln) unter Erwärmen gelöst. In die erkaltete Lösung trägt man alsdann unter Eiskühlung eine concentrirte Lösung von 30 g Natriumnitrit ein. Die Reaction ist an der Farbenänderung erkennbar; die ursprünglich purpurne Lösung wird blau. Man erwärmt nach einigem Stehen langsam auf dem Wasserbade; es entwickelt sich alsdann reichlich Stickstoff und die Flüssigkeit wird schön violett. Nach vollendeter Reaction wird der gröfsere Theil des Alkohols durch Abdampfen entfernt; man verdünnt mit Wasser, filtrirt von ausfallenden harzigen Beimengungen ab und versetzt die klare kalte Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge. Die entstandene Verbindung fällt bald in mehr oder minder hübschen kleinen dunkelrothen broncegrün glänzenden Krystallblättern oder Nadeln nieder. Die weitere Reinigung wird entweder durch öfteres Umkrystallisiren aus heifsem verdünnten Alkohol oder besser aus wenig absolutem Alkohol bewirkt.

In letzterem Fall sind die auskrystallisirenden Producte nach dem Waschen mit Alkohol sehr bald rein; die nicht unbeträchtlichen Mengen Base, welche dabei in den syrupösen Mutterlaugen bleiben, extrahirt man aus diesen mit viel Aether und aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure, worauf die saure Lösung mit Ammoniak gefällt wird.

Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_3$:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3$	Gefunden	
C	75,96	75,61	—
H	6,32	5,81	—
N	17,72	—	17,95.

Es liegt also *Dimethylamidomethylphenazin*,



vor. Beiläufig bemerkt ist dasselbe dem Pyridin polymer.

Diese Substanz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in

prächtigen großen flachen Nadeln oder länglichen Blättchen, aus absolutem Alkohol auch in compacteren Prismen, welche im durchscheinenden Lichte eine granatrothe, im auffallenden eine braune Färbung und broncegrünen Metallglanz besitzen. Das Pulver ist roth gefärbt, desgleichen wird die Base aus den Salzlösungen durch Alkali zunächst in zinnoberrothen amorphen Flocken gefällt, die sich aber bald in die dunkleren Krystalle verwandeln.

Sie ist in heissem Wasser nur sehr wenig, in kaltem fast gar nicht löslich, in Alkohol leicht, mit rothbrauner Farbe und gelbrother Fluorescenz, in Chloroform leicht, mit rother Farbe und grüner Fluorescenz, in Aether weit weniger mit gelbrother Farbe löslich. Die sehr verdünnte ätherische Lösung besitzt eine rein gelbe Färbung und leuchtende goldgelbe Fluorescenz.

Beim Erhitzen schmilzt das Dimethylamidomethylphenazin zunächst bei 170 bis 171° und sublimirt dann größtentheils unzersetzt in prächtigen rothen grünlänzenden Nadelchen.

Es hat basische Eigenschaften : verdünnte Salzsäure u. s. w. löst mit intensiv violetter, concentrirte Salzsäure mit schön dunkelgrüner Farbe, die bei zunehmender Verdünnung mit Wasser blau, dann violett wird. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothbrauner Farbe; dieselbe schlägt bei Zugabe einiger Tropfen Wasser in ein schönes Grün um, und bei weiterem Verdünnen wiederholt sich der erwähnte Uebergang durch Blau in Violett. Die rothbraune Lösung in concentrirter H_2SO_4 wird bei mäßigem Erhitzen grün, beim Erkalten wieder rothbraun; hat man aber höher erhitzt, so wird die Färbung schön und dauernd grün und alsdann beim Verdünnen roth (Sulfosäure?).

Durch längere Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dimethylamidomethylphenazin reducirt, hingegen anscheinend nicht durch Schwefelammonium; die entstehende

Leukobase, unzweifelhaft Dimethylamidomethylhydrophenazin, ist farblos und leicht wieder rückwärts oxydirbar. Sie löst sich in Aether wie in verdünnten Säuren.

Als Farbstoff ist die Verbindung, weil zu schwach basisch, von keiner Bedeutung, sie färbt die Faser je nach den Bedingungen violett bis lachsroth.

Mit dem Eurhodin ist sie allen Reactionen nach sehr nahe verwandt, wie sich aus folgender Zusammenstellung zeigt :

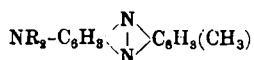
	Neue Verbindung	Eurhodin
Farbe der Base	rothe grünglänzende Nadeln	schwefelgelbe Nadeln
" " verdünnt-sauren Lösung	violett	roth
" " Lösung in concentrirter H_2SO_4	rothbraun, beim Verdünnen grün, blau, violett	roth, beim Verdünnen grün, roth
Fluorescenz in äther. Lösung	leuchtend goldgelb	leuchtend grüngelb
Verhalten beim Erhitzen	sublimirt leicht	sublimirt leicht

(Man bemerkt, dass alle Färbungen der ersteren gegenüber der letzteren Verbindung in der bekannten Farbenreihe

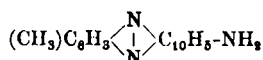
← roth, violett, blau, grün, gelb, roth →

nur nach rechts verschoben sind).

Die Verwandtschaft erklärt sich durch einen Blick auf die Constitutionsformeln :

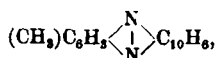


Dimethylamidomethylphenazin



Eurhodin ;

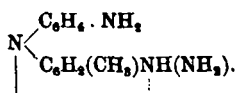
das sogenannte „Naphtylentoluchinoxalin“ Hinsberg's,



welches dem letzteren Körper zu Grunde liegt, könnte analog

dem Methylphenazin als „Methylphenaphtazin“ (oder „Tolunaphtazin“) bezeichnet werden *).

2) Darstellung des „einfachsten Toluylenblaus“ oder Amidomethylindamins,



Man löst 54,3 g salzsaures p-Phenylendiamin und 58,2 g salzsaures m-Toluylendiamin **) in 18 Litern Wasser, versetzt mit 0,6 kg essigsauerm Natron und läßt alsdann allmählich in der Kälte 750 g Eisenchloridlösung (Ph. G.) unter stetem Umrühren einfließen. Das salzsaure Amidomethylindamin scheidet sich bald (in reichlicher Ausbeute) in schwarzen Krystallblättchen ab, welche grünlichen Oberflächenglanz besitzen; der Rest kann durch Kochsalz der Lösung entzogen werden. Es löst sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe, welche durch Mineralsäuren in Braunroth verwandelt und durch Natriumacetat regenerirt wird. Natronlauge fällt aus der Lösung die zugehörige Farbbase als dunkle amorphe Masse. Die wässerige Lösung, zum Kochen erhitzt, zeigt die charakteristische Reaction des Toluylenroths: die blauviolette Farbe verwandelt sich in eine rothe und die Lösung enthält alsdann die Leukoverbindung des Blau.

Da es somit nicht zweifelhaft erschien, daß das gewonnene Product das vollkommene Analogon des Toluylenblaus

*) Den Namen Chinoxalin auf die beschriebenen Phenazine auszu-dehnen, halte ich für ungeeignet, da sie weder nach der Hinsberg'schen Methode (mittels Glyoxal u. s. w.) zugänglich sind noch Chinolinderivate sind.

**) Der Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik spreche ich auch an dieser Stelle für die freundliche Zuwendung des erforderlichen Toluylenroths, wie des m- und p-Diamins meinen verbindlichen Dank aus.

war, und da es wegen seiner Krystallisationsfähigkeit mit Sicherheit eine einheitliche Verbindung war, durfte von einer weiteren Untersuchung desselben abgesehen werden.

3) *Darstellung des „einfachsten Toluylenroths“.*

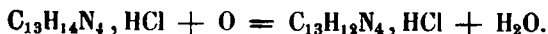
Das erhaltene salzsaure Amidomethylindamin wird nach dem Abpressen ohne weitere Reinigung noch feucht in 15 Litern Wasser gelöst, die Lösung alsdann einen Tag lang unter beständigem Durchleiten von Luft und Zusatz von etwas Salzsäure in gelindem Kochen erhalten. Sie nimmt bald eine relativ helle braunrothe Färbung an. Die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe der Lösung beim Auftupfen auf Filtrirpapier einen rein rothen Fleck ergibt, dessen farblose Umgrenzung bei einigem Stehen oder durch Ferriacetat sich nicht mehr blau färbt (d. h. bis keine Reaction auf Leukotoluylenblau mehr eintritt). Man filtrirt heifs, läfst erkalten und scheidet den gebildeten rothen Farbstoff entweder durch Kochsalz oder in Form seiner Farbbase durch Zusatz von etwas Ammoniak ab.

Das im ersteren Fall ausgesalzene *salzsaure Salz* läfst sich durch Umkrystallisiren in kleinen rothen schwach grünglänzenden Nadeln oder Prismen erhalten.

0,2310 g gaben 0,1241 Chlorsilber = 0,0307 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{14}N_4, HCl$	
Cl	13,6	13,3.

Die Analyse stimmt also auf das erwartete salzsaure Diamidomethylphenazin. Dasselbe entsteht nach der Gleichung :



Es ist dem salzsauren Toluylenroth sehr ähnlich (nur von etwas gelblicherer Nuance); insbesondere zeigt es dieselben schönen Färbungen beim Lösen in concentrirten Säuren und nachträglichen Verdünnen dieser Lösungen, welche das Toluylen-

roth charakterisiren; z. B. löst es sich in concentrirter HCl mit schöner königsblauer Farbe, die beim Verdünnen violett, dann roth wird.

Die freie Farbbase ist in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem weniger löslich und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung in grünglänzenden Krusten. Die alkoholische Lösung ist roth und besitzt starke gelbgrüne Fluorescenz; desgleichen ist die alkoholische Lösung des Sulfats roth und fluorescirt gelbgrün.

4) *Diazotirung des „einfachsten Toluylenroths“.*

Zur Weiterverarbeitung erwies es sich als das Bequemste, die nach der obigen Vorschrift erhaltene rohe Lösung des salzsauren Diamidomethylphenazins kalt mit Ammoniak zu versetzen und die erhaltene schlammige Fällung der freien Farbbase nach dem Filtriren und Abpressen wiederholt mit Alkohol auszukochen. Es bleiben so schwärzliche amorphe der Base beigemischte Nebenproducte zurück, während letztere in Lösung geht.

Nachdem man den Gehalt dieser Lösung in einer Probe bestimmt hat (20 cbcm enthielten etwa 0,33 g freie Base), wird dieselbe stark bis zur Violettfröbung angesäuert und langsam in der Kälte mit einem Ueberschufs von Natriumnitrit versetzt. Die Lösung wird beim Erwärmen rothbraun und schliesslich schmutzigbraun, während reichliche Stickstoffentwicklung den Verlauf der Einwirkung im gewünschten Sinn bekundet. Man filtrirt nach dem Erkalten, verjagt den gröfsten Theil des Alkohols, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt mit Ammoniak oder extrahirt mit Aether.

Das so erhaltene rohe noch dunkel gefärbte Product wird entweder durch Krystallisation aus Alkohol — in welchem es freilich sehr löslich ist —, oder durch wiederholtes Extrahiren mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak,

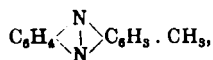
oder unter Benutzung des Umstandes, daß eine verdünnte Lösung in Salzsäure beim Schütteln mit Aether an letzteren die Base abgibt, gereinigt. Die letzte Reinigung erfolgt durch Sublimation *).

0,1622 g gaben bei $+ 15^{\circ}$ und 748 mm Barometerstand 20,5 cchem Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}N_2$	
N	14,44	14,65.

Die erhaltene Substanz bildet hellgelbe Nadeln oder Prismen von sehr charakteristischen Eigenschaften. Sie schmilzt bei 117 bis $117\frac{1}{2}^{\circ}$, löst sich nur sehr wenig in heissem Wasser (farblos), leicht in concentrirter Salzsäure (mit stark gelber Farbe), sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., wenig in Petroläther. Ihre salzsaure Lösung wird durch Zugabe siedenden Wassers zersetzt unter Abscheidung der freien Base, welche in Nadeln ausfällt. Mit Platinchlorid entsteht ein schön krystallisirendes ziemlich leicht lösliches Platindoppelsalz (Blätter), ferner mit Chlorgold ein in heissem Wasser leicht lösliches Doppelsalz, das beim Erkalten in aus gelben Nadeln bestehenden Aggregaten anschießt.

Es liegt *müthn* das kürzlich von Merz beschriebene *Methylphenazin*,



(Schmelzpunkt 117°) vor. Zum Vergleich wurde letzteres gleichfalls dargestellt; es ist mit dem aus dem Toluylenroth erhaltenen Product in allen Eigenschaften identisch. So lösen sich beide in concentrirter H_2SO_4 mit blutrother Farbe, welche beim Verdünnen gelb wird. Insbesondere ist es eine charakteristische Reaction, welche beiden gemeinsam ist: mit Zinnchlorür entsteht in der verdünnten salzsauren Lösung ein

*) Bei einem Versuch zu destilliren trat starke Zersetzung ein.

voluminöser grüner Niederschlag, welcher beim Kochen sich löst; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in (gekrümmten) grünen Nadeln wieder ab. Selbst in sehr verdünnten Lösungen entsteht noch eine grüne Färbung. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung einer complicirteren Hydroverbindung.

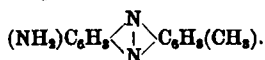
Wenn schon Merz als wahrscheinlich erachtet, daß das Methylphenazin das nächst höhere Homologe des Claus'schen *Azophenylens* ist, so hat sich die *völlige Analogie* der von uns dargestellten Muttersubstanz der Toluylenrothgruppe mit dem Azophenylen aufs *unzweifelhafteste herausgestellt*. Beide Verbindungen sublimiren leicht in hellgelben Nadeln, lösen sich in HCl mit gelber, in concentrirter H_2SO_4 mit rother Farbe, vereinigen sich mit Brom und geben analoge Platin-, Gold-, Quecksilber- u. s. w. -doppelsalze. Silbernitrat erzeugt mit Azophenylen einen schweren in der Hitze sich lösenden Niederschlag, beim Erkalten krystallisiren goldglänzende Blättchen; analog entsteht mit unserem Methylphenazin ein gelber sich in der Hitze lösender beim Erkalten in flachen Blättchen krystallisirender Niederschlag. Insbesondere giebt auch das Azophenylen mit Zinnchlorür einen voluminösen grünen Niederschlag, der sich beim Kochen mit tiefgrüner Farbe löst und beim Erkalten in Form schöner langer Nadeln sich wieder abscheidet.

Charakteristisch ist auch das Verhalten der Verbindungen bei der Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung. Es scheiden sich Hydroverbindungen in Form silberglänzender in Alkohol schwer löslicher Blättchen ab, welche mit Säuren grüne Färbungen geben und sich sehr leicht an der Luft, auch durch Sublimation, wieder in die ursprünglichen Verbindungen zurückverwandeln *).

*) Nachschrift. In willkommener Uebereinstimmung mit diesen Resultaten steht eine eben erscheinende Publication von O. Ris,

5) *Partielle Entamidirung des „einfachsten Toluylenroths“.*

Verwendet man bei der Diazotirung des „einfachsten Toluylenroths“ statt überschüssigen Natriumnitrits nur die je einem Molecul desselben entsprechende Menge, so wird im Wesentlichen nur *eine* Amidogruppe eliminirt, und es entsteht ein *Monoamidomethylphenazin*,



Dasselbe ist dem oben beschriebenen dimethylirten Product sehr ähnlich, aber in salzsaurer Lösung roth gefärbt, und sublimirt in orangefarbigen Nadeln. Seine ätherische Lösung zeigt hervorragende grünlichgelbe Fluorescenz. Es ist noch nicht näher untersucht worden.

Nebenher entsteht bereits Methylphenazin, und dem entsprechend bleibt ein Theil des Toluylenroth unverändert.

6) *Uebergang des Phenazins in Farbstoffe.*

War somit das Phenazin (Azophenylen) durch Abbau als Grundsubstanz von Farbstoffen erkannt, so war es wünschenswerth, es auch durch Aufbau in solche überzuführen.

Beim Methylphenazin stößt dies allerdings auf Schwierigkeiten, da es beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (offenbar durch Oxydation) in eine gelbe Verbindung übergeführt wird, welche Säurecharakter besitzt und in NH_3 löslich ist. Bei der Reduction des in NH_3 unlöslichen Restes und darauf folgender Oxydation gelang es trotzdem, die Bildung von sehr geringen Mengen eines rothen Farbstoffs vom

welchem es gelungen ist, das Phenazin durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Brenzcatechin direct (als Hydroverbindung) zu erhalten und als identisch mit Azophenyleu zu erweisen. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2206.)

Ich habe den Namen „Phenazin“ beibehalten, weil die Bezeichnung „Azophenyleu“ an eine Azoverbindung denken läßt, eine solche aber nicht vorliegt. B.

Charakter der Phenazinfarbstoffe qualitativ nachzuweisen. Nur muß es vorläufig dahin gestellt sein, ob ein mono- oder diamidirtes Product vorlag.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß die von Claus bei der Reduction seines nitrirten Azophenylens beobachtete (rothe) Farbenreaction eine gleiche Grundlage hat. Sobald uns genügend Azophenylen zur Verfügung steht, gedenken wir den bezüglichen Versuch anzustellen.

7) *Versuche zum Abbau eines „einfachsten Phenylenroth“.*

Man sollte erwarten, daß durch Zusammenoxydiren von Para- und Metaphenylendiamin (statt Metatoluylendiamin) ein dem „einfachsten Toluylenblau“ analoger Körper, ein Amidoindamin, entstehen werde. Die Oxydation verläuft indessen durchaus nicht glatt; das erhaltene Product hat eine mehr schwärzliche Farbe und unerquickliche Eigenschaften. Trotzdem wurde versucht, die Reihenfolge von Operationen, welche vom einfachsten Toluylenblau zum Methylphenazin geführt hatte, hier zu wiederholen, um wo möglich das Phenazin selbst zu erhalten. Als Endproduct ist allerdings eine Verbindung erhalten worden, welche offenbar den Charakter eines Phenazinderivats besitzt; aber einerseits war ihre Menge eine minimale, und andererseits konnte Azophenylen selbst daraus nicht isolirt werden.

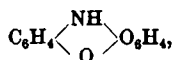
8) *Schlußbemerkung.*

Es ist somit der Nachweis geführt, daß das Methylphenazin und Phenazin thatsächlich nicht nur chromogenen Charakter besitzen, sondern sogar die Muttersubstanzen von wichtigen Farbstoffen sind. Bei der von verschiedenen Seiten betonten *) sehr großen *Ähnlichkeit* zwischen Toluylenroth und den *Safraninen* ist kaum mehr daran zu zweifeln, daß das Phe-

*) Vgl. R. Nietzki, organische Farbstoffe (1886), 128.

nazin auch die Grundverbindung ist, von welcher die letzteren Farbstoffe sich ableiten. Nur wird es — dem entsprechend, daß die Safranine eine Phenylgruppe mehr enthalten als die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe, — ein Phenylderivat des Phenazins oder vielmehr des Hydrophenazins sein, auf welches die Safranine zurückzuführen sind. Es wird daher Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, eine solche Verbindung zu erschließen und auf ihren Zusammenhang mit den Safraninen zu untersuchen *).

Ein gleiches gilt von der zur Zeit noch unbekannten Verbindung :



dem sauerstoffhaltigen Analogen des Thiodiphenylamins (Phenoxazin), welches man durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Amidophenol zu erhalten hoffen darf. Auch soll versucht werden, durch analoge Einwirkung von Brenzcatechin auf Hofmann's o-Amidophenylmercaptan das Thiodiphenylamin synthetisch darzustellen und so dessen Charakter als Diorthoverbindung definitiv nachzuweisen. Bernthsen.

*) Vgl. eine diesbezügliche demnächst in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. erscheinende Notiz (abgesandt am 8. October). B.

Berichtigungen.

- Bd. **234**, S. 282, Z. 12 v. o. lies : „Chlor- und Schwefel-wasserstoff“
statt „Chlor und Schwefelwasserstoff“.
- „ „ S. 292, Z. 4 v. o. lies : „im I. Abschnitt“ statt „am Anfang
des Abschnittes“.
- „ „ S. 293, Z. 6 v. o. lies : „unzersetzt“ statt „ungelöst“.
- „ **235**, S. 239, Z. 15 v. o. lies : „Diazoamidverbindungen“ statt
„Amidoazoverbindungen“.
- „ „ S. 240, Z. 15 v. u. lies : „meist ganz unlöslich“ statt „nicht
ganz unlöslich“.
- „ „ S. 236, Z. 1 u. 2 v. o. streiche „und Untersuchungen“.