

$C_{14}H_{12}N_3O_2Cl + H_2O$ . Ber. C 54.63, H 4.55.

Gef. » 54.54, » 4.69.

Das Platin-Doppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wäßrigen Lösung des Chlorids als in Wasser so gut wie unlösliches, braunrotes, deutlich krystallinisches Pulver aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{14}H_{12}N_3O_2Cl)_2 PtCl_4$ . Ber. N 9.17, Pt 21.28.

Gef. » 9.30, » 21.38.

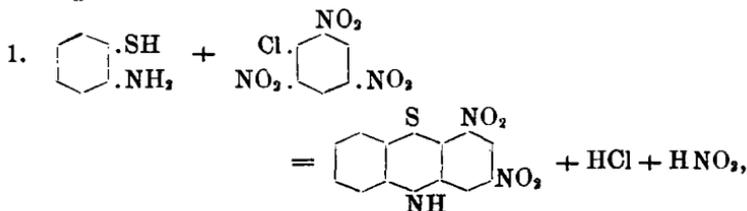
Die Base fällt, wie bereits erwähnt, aus der wäßrigen Lösung des Chlorids durch Ammoniak als gelber, flockig-krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag aus. Aus einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung des Chlorids in verdünntem Alkohol krystallisieren citronengelbe, verfilzte Nadelchen. Erhitzt man die alkoholische Lösung längere Zeit, so tritt völlige Zersetzung ein. Die Krystalle schmelzen zwischen 185° und 190° unter Zersetzung. Da Analysen verschiedener Präparate keine übereinstimmenden Zahlen gaben, kann die Frage, ob hier eine Pseudo-Form oder ein Anhydrid vorliegt, nicht beantwortet werden. Die Tatsache indessen, daß die Base des Monacetyl-Derivats gelb ist und blutrote Salze gibt, beweist mit Sicherheit, daß die in 1 befindliche Amino-Gruppe acetyliert ist, und zwar deswegen, weil das 3-Amino-phenazoxonium ebenfalls als Base gelb, als Salz blutrot gefärbt ist<sup>1)</sup>. Wäre die in 3 befindliche Aminogruppe acetyliert, so müßten die Salze grün sein, etwa wie die Salze des 1-Amino-phenazoxoniums, welche oben beschrieben sind.

Lausanne, Org. Lab. d. Universität, 31. August 1911.

### 396. F. Kehrman und J. Steinberg: Über einige Derivate des 1,3-Diamino-phenazthioniums.

(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

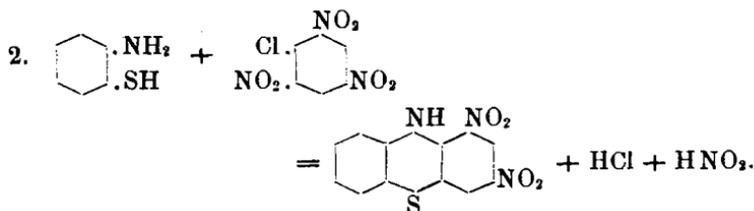
Die HHrn. R. Mitsugi, H. Beyschlag und R. Möhla<sup>2)</sup> haben kürzlich die Ansicht ausgesprochen, daß die Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol auf Pikrylchlorid entsprechend folgender Gleichung verlaufe:



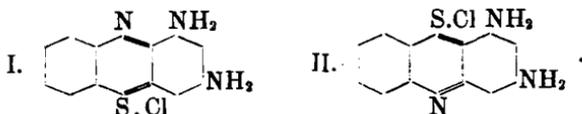
<sup>1)</sup> B. 42, 349 [1909].

<sup>2)</sup> B. 43, 927 [1911].

während Kehrman und Schild<sup>1)</sup> früher gefunden hatten, daß diese Reaktion genau entsprechend der Einwirkung von *o*-Aminophenol auf Pikrylchlorid vor sich geht:



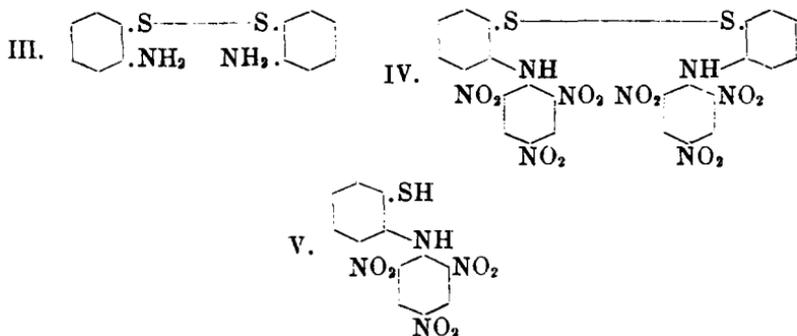
Wäre die Ansicht der erstgenannten Chemiker richtig, so müßte die Formel des 1.3-Diamino-phenazthioniums (Formel I) in diejenige des 2.4-Diamino-phenazthioniums (Formel II) umgewandelt werden.



Durch partielle Entazotierung könnte nur aus ersterer Apothionin, von Bernthsen<sup>2)</sup> durch Reduktion von Nitro-thiodiphenylamin-sulfoxid erhalten, gebildet werden.

Wir haben nun den bestimmten Beweis erbracht, daß die Ansicht der genannten drei Chemiker unrichtig und die Formel des 1.3-Dinitro-phenthiazins nach Gleichung 2 richtig ist. Die Versuche, auf welche die Genannten ihre Auffassung gründen, sind demnach revisionsbedürftig.

Pikrylchlorid kondensiert sich mit dem Disulfid des *o*-Amino-thiophenols (Formel III) in normaler Weise unter Bildung des Dipikryl-Derivats (Formel IV). Durch vorsichtige Reduktion



<sup>1)</sup> B. 32, 2605 [1899].

<sup>2)</sup> A. 230, 103.

mit Schwefelnatrium zerfällt letzteres in zwei Moleküle Pikryl-amino-thiophenol, welches gemäß seiner Bildungsweise die Pikryl-Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten muß.

Dieses ist nun durchaus identisch mit dem direkten Einwirkungsprodukt des Pikrylchlorids auf Amino-thiophenol. Infolgedessen sind die daraus durch weitere Umwandlung entstehenden Körper, wie das Dinitro-phenthiazin und das 1.3-Diamino-phenazthionium mit den früher beschriebenen ebenfalls identisch. Im Gegensatz zu der Ansicht von Mitsugi, Beyschlag und Möhlau ist es daher die Amino-Gruppe und nicht die Sulphydryl-Gruppe des *o*-Amino-thiophenols, welche mit dem Chlor des Pikrylchlorids in Reaktion tritt. Im Besitze von ziemlich viel 1.3-Diamino-phenazthionium haben wir anschließend an vorstehende Untersuchung einige neue Derivate desselben dargestellt.

#### Experimenteller Teil.

##### Dipikryl-diamino-diphenyldisulfid (Formel IV).

Eine heiße alkoholische Lösung von 2 Mol. Pikrylchlorid wurde mit 1 Mol. *o*-Diamino-diphenyldisulfid-chlorhydrat<sup>1)</sup> und dann unter Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade innerhalb einer Stunde mit 4 Mol. krystallisiertem Natriumacetat portionsweise versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich langsam als orangegelbes, schweres, krystallinisches Pulver aus. Sobald dessen Menge nicht mehr zunimmt, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und saugt ab. Zur Analyse wurde aus siedendem Xylol umkrystallisiert und bei 120° getrocknet.

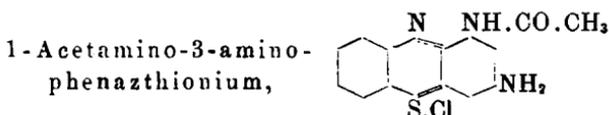
$C_{21}H_{14}N_6O_{12}S_2$ . Ber. C 42.98, H 2.09, N 16.42.  
Gef. » 42.34, » 3.00, » 16.95.

##### 1.3-Dinitro-phenthiazin (siehe Gleichung 2 auf S. 3012).

Ein Mol. fein zerriebenes Dipikryl-Derivat wird in Alkohol zum dünnen Brei verteilt und mit zwei Mol. vorher in wenig Alkohol gelöstem krystallisiertem Schwefelnatrium versetzt. Die Masse erstarrt unter Erwärmung zum Krystallbrei von Pikryl-amino-thiophenol-natrium. Auf Zusatz von der nötigen Menge Ätznatron und Erwärmen auf dem Wasserbade wird die anfangs entstandene blutrote Lösung schnell violett und erstarrt dann nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei des Thiazin-Derivats. Dies wurde durch Verdünnen mit Wasser völlig ausgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es erwies sich durch genauen Vergleich als völlig identisch

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, B. 13, 1230 [1880].

mit dem früher beschriebenen, aus *o*-Amino-thiophenol und Pikrylchlorid direkt erhaltenen Produkt. Auch das daraus durch Reduktion und Oxydation dargestellte 1,3-Diamino-phenazthioniumchlorid war mit dem früher beschriebenen durchaus identisch.



Man kann das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Chlorid monatelang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, ohne daß mehr als Spuren des Monacetyl-Derivats gebildet werden. Setzt man indessen etwas gepulvertes Chlorzink zu und schüttelt um, so ist die Umwandlung in einigen Minuten beendet: das Diamin geht in Lösung, und das Chlorzink-Doppelsalz des Acetyl-Derivats scheidet sich als schweres, violettschwarzes Krystallpulver fast völlig aus. Sobald sich dessen Menge nicht weiter vergrößert, wird abgesaugt, mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Äther gewaschen. Zur Verwandlung in das Chlorid verfährt man genau wie weiter vorn<sup>1)</sup> für die analoge Oxonium-Verbindung angegeben. Aus Alkohol krystallisiert das Salz in langen feinen Nadeln, welche violetten Metallglanz zeigen und in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger löslich sind. Die Lösungen zeigen Dichroismus: in dünner Schicht bei durchfallendem Licht schmutzig-grün, in dicker schön purpurrot in wäßriger, violett in alkoholischer Lösung. Schüttelt man die wäßrige Lösung mit Äther, so bleibt dieser ungefärbt; er färbt sich sehr schwach auf Zusatz von Natriumacetat, stärker auf Zusatz von Alkalicarbonaten, während die wäßrige Schicht immer noch Salz enthält. Ammoniak und Ätznatron fällen die Base völlig als ziegelroten, flockig-krystallinischen Niederschlag, in Äther und Alkohol mit orangeroter Farbe löslich.

Das Nitrat bildet in kaltem Wasser fast unlösliche Nadelchen, das Jodid dunkelgrüne Flocken. In siedendem Wasser lösen sich beide Salze nicht unbedeutend.

Das Chloroplatinat fällt als grünschwarzer, fein krystallinischer, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>SO Cl)<sub>2</sub> Pt Cl<sub>4</sub>. Ber. C 35.44, H 2.53, N 8.86, Pt 20.57.  
Gef. » 35.41, » 2.61, » 9.18, » 20.55.

<sup>1)</sup> Vergl. Kehrman und Löwy, S. 3010.

Das Bichromat bildet in Wasser unlösliche, dunkelgrüne Flocken, das Aurochlorat einen braunen, unlöslichen, krystallinischen Niederschlag; es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{14}H_{12}N_3SOCl)AuCl_3$ . Ber. Au 32.45. Gef. Au 32.16.

Die Base krystallisiert auf Zusatz von etwas Ammoniak zur Lösung des Chlorids in 50-prozentigem Alkohol in ziegelroten, verfilzten Nadelchen, welche in Wasser unlöslich sind, Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung zersetzen. Die Analyse der bei Zimmertemperatur über Natronkalk getrockneten Substanz stimmt nicht genügend auf das normale Anhydrid,

$C_{14}H_{11}N_3SO$ . Ber. C 62.45, H 4.09,  
Gef. » 62.55, » 4.84,

so daß dessen Vorliegen zweifelhaft bleibt.

#### Einwirkung von Salpetrigsäure auf 1.3-Diamino-phenazthionium.

Diese Reaktion wurde studiert in der Hoffnung, die in 1 befindliche Aminogruppe durch Diazotieren und Behandeln mit Alkohol entfernen und so zum lange bekannten 3-Amino-phenazthionium gelangen zu können. Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung, da die Einwirkung in unerwarteter Weise verläuft.

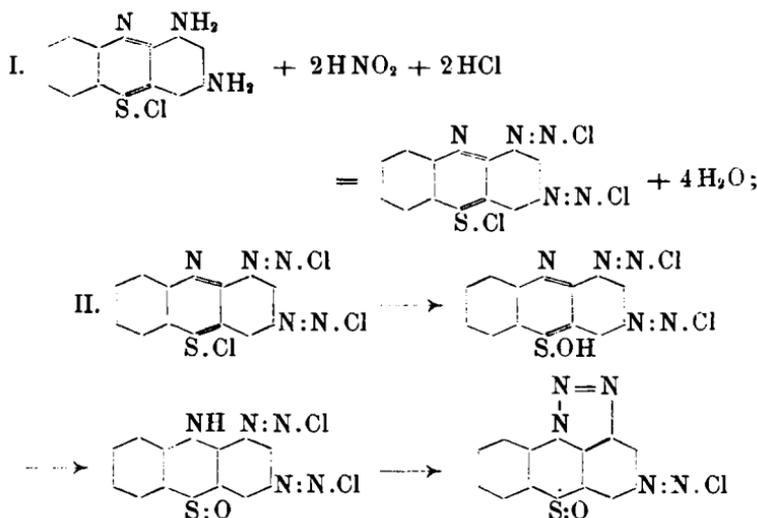
2 g Farbstoff in Form des Chlorids wurden in der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 2 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser unter Köhlen mit Eis gelöst und tropfenweise unter Röhren so lange mit wäßriger 10-prozentiger Natriumnitrit-Lösung versetzt, bis keine Farbenveränderung mehr eintrat und der Geruch nach Salpetrigsäure deutlich wurde. Dann wurde in das doppelte Volumen kalten Alkohols gegossen und einige Stunden im Eis stehen gelassen, wobei sich schwarze, krystallinische Krusten ausschieden. Diese lösten sich nach dem Absaugen in lauwarmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure unter Hinterlassung eines schwarzen, unlöslichen Pulvers mit rotbrauner Farbe größtenteils auf.

Starkes Erhitzen muß hierbei vermieden werden, da sonst unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt.

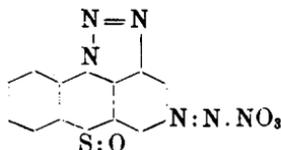
Die braune Lösung wurde mit festem Natriumnitrat ausgesalzen und diese Operationen des Auflörens in lauem angesäuertem Wasser, Filtrierens und Aussalzens nochmals wiederholt.

Das so erhaltene Nitrat des neuen Körpers bildet braungelbe, in kaltem Wasser schwer, in lauwarmem leichter mit orangegelber Farbe lösliche Nadelchen. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so trübt sie sich unter Gasentwicklung und Ausscheidung eines dunkelroten,

schweren, flockigen Niederschlags. Bei einem Versuch, das trockne Salz zu zerreiben, verpuffte es unter Feuererscheinung mit ziemlicher Heftigkeit. Daß, wie hiernach erwartet werden konnte, eine Diazo-Verbindung vorlag, wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt, welche aber zugleich ergab, daß zwischen einer diazotierten Aminogruppe und einer anderen Stelle des Moleküls eine Ringschließung eingetreten war. Nimmt man an, daß, wie es aus bekannten Analogiegründen wahrscheinlich ist, die Umwandlung beider Amino-Gruppen in Diazo-Gruppen mit einer Isomerisation der Azthionium-Form in die Sulfoxyd-Form verbunden sei, so versteht man leicht die nachstehenden Gleichungen und Umformungen:



Dem gelben Nitrat würde also die folgende Formel zukommen:



mit welcher seine Eigenschaften übereinstimmen.

Das Platin-Doppelsalz wurde durch Hineinfiltrieren einer frisch bereiteten lauwarmen Lösung des Nitrats in überschüssige verdünnte Platinchlorwasserstoffsäure erhalten. Es bildet ein schweres, in Wasser fast unlösliches, orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches bei 110° getrocknet werden konnte, ohne zu explodieren.

(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>SOCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. N 14.83, Pt 20.65.  
Gef. » 14.17, » 21.08.

## Einwirkung siedenden Wassers auf das gelbe Nitrat.

Je 0.5 g Nitrat werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von einer Spur verdünnter Schwefelsäure gelöst und, wenn nötig, filtriert. Erhitzt man nun zum Sieden, so beginnt bei ungefähr 80° eine deutliche Gasentwicklung, die bei 100° ziemlich heftig wird; die Lösung trübt sich und scheidet unter Entfärbung einen braunroten, schweren, flockigen Niederschlag aus, welcher nach beendeter Reaktion abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Da alle Versuche, die Substanz durch Umlösen in besser krystallisiertem Zustande zu erhalten, scheiterten, so wurde sie nach dem Trocknen bei 110° direkt analysiert.

$C_{12}H_7N_3SO$ . Ber. C 59.75, H 2.90, N 17.42.

Gef. » 59.20, » 3.04, » 17.46.

Die neue Substanz entspricht demnach nicht der Formel  $C_{12}H_7N_3SO_2$ , wie man bei einfachem Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl erwarten müßte, sondern enthält fast ein Atom Sauerstoff weniger. Fragt man sich, welches Sauerstoffatom verloren gegangen sein könnte, so kommt man zum Schluß, daß dieses nur das an Schwefel gebundene der Sulfoxyd-Gruppe sein könnte. Dies hat offenbar oxydierend gewirkt und einen Teil der Substanz in wahrscheinlich wasserlösliche Produkte verwandelt, die durch Auswaschen entfernt wurden.

Zum Schluß möchten wir bemerken, daß wir das Hypothetische in vorstehenden Entwicklungen keineswegs verkennen, und daß weitere Bestätigungen erwünscht bleiben.

Versuche, aus dem weiter vorn beschriebenen 1-Acetamino-3-amino-phenazthionium die in 3 befindliche Aminogruppe durch Diazotieren zu entfernen, haben nicht zum Ziel geführt, weil weitgehende Zersetzung der Diazoverbindung nicht zu vermeiden war. Wir werden daher versuchen, das 1-Amino-phenazthionium<sup>1)</sup> aus *o*-Aminothiophenol und 1.2.6-Dinitrochlorbenzol in entsprechender Weise darzustellen wie das 1-Amino-phenazoxonium.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität, 8. Oktober 1911.

<sup>1)</sup> Fr. Nossenko ist mit Versuchen hierüber beschäftigt.