

**16. Richard Möhlau, H. Beyschlag und H. Köhres:
Zur Kenntnis der Thiazine.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik
der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 2. Januar 1912.)

Unter der gleichen Überschrift haben im vorigen Jahre Mitsugi, Beyschlag und Möhlau¹⁾ in diesen Berichten eine Abhandlung veröffentlicht, welche, ausgehend von einem Dinitro-pheno-[dibenzoyl-amino]-toluthiazin, ein Diamino-pheno-[benzoyl-amino]-toluthiazoniumchlorid zum Gegenstande hatte.

Die Ähnlichkeit der Eigenschaften dieser Azthioniumverbindung mit Kehrmanns²⁾ Diamino-phenazthioniumchlorid veranlaßte uns damals, für letztere Substanz, abweichend von Kehrmanns Ansicht, eine analoge Konstitution anzunehmen.

Kehrmann und Steinberg³⁾ haben es nun kürzlich sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung ihres Pikryl-aminothiophenols durch Vereinigung des Chloratoms des Pikrylchlorids mit einem Wasserstoffatom der Amino- (und nicht der Sulfhydryl-)Gruppe des *o*-Amino-thiophenols zustande kommt, da nach ihrer Angabe es ihnen gelang, dasselbe Pikryl-amino-thiophenol (Formel II¹⁾ durch Reduktion des Di-pikryl-*o*-diamino-diphenyldisulfids (Formel I) (aus dem Disulfid des *o*-Amino-thiophenols) zu erhalten.

Über das Pikryl-*o*-amino-thiophenol geben Kehrmann und seine Mitarbeiter an, daß es ein orangegelbes Krystallpulver darstelle, und daß es ein mit roter Farbe in Wasser lösliches Natriumsalz bilde, welches beim Erwärmen in Natronlauge in das 1.3-Dinitro-phenthiazin (Formel III) übergehe. Dieses krystallisiere aus Alkohol dunkelrotbraunen, metallisch glänzenden Nadeln, werde in alkoholischer Lösung durch Natronlauge unter Bildung eines unbeständigen Salzes violett gefärbt und löse sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich-rosaroter Farbe.

Wir haben diese Angaben nachgeprüft und können sie bestätigen. Den Schmelzpunkt seines 1.3-Dinitro-phenthiazins hat Kehrmann nicht angegeben. Wir fanden ihn bei 187° liegend.

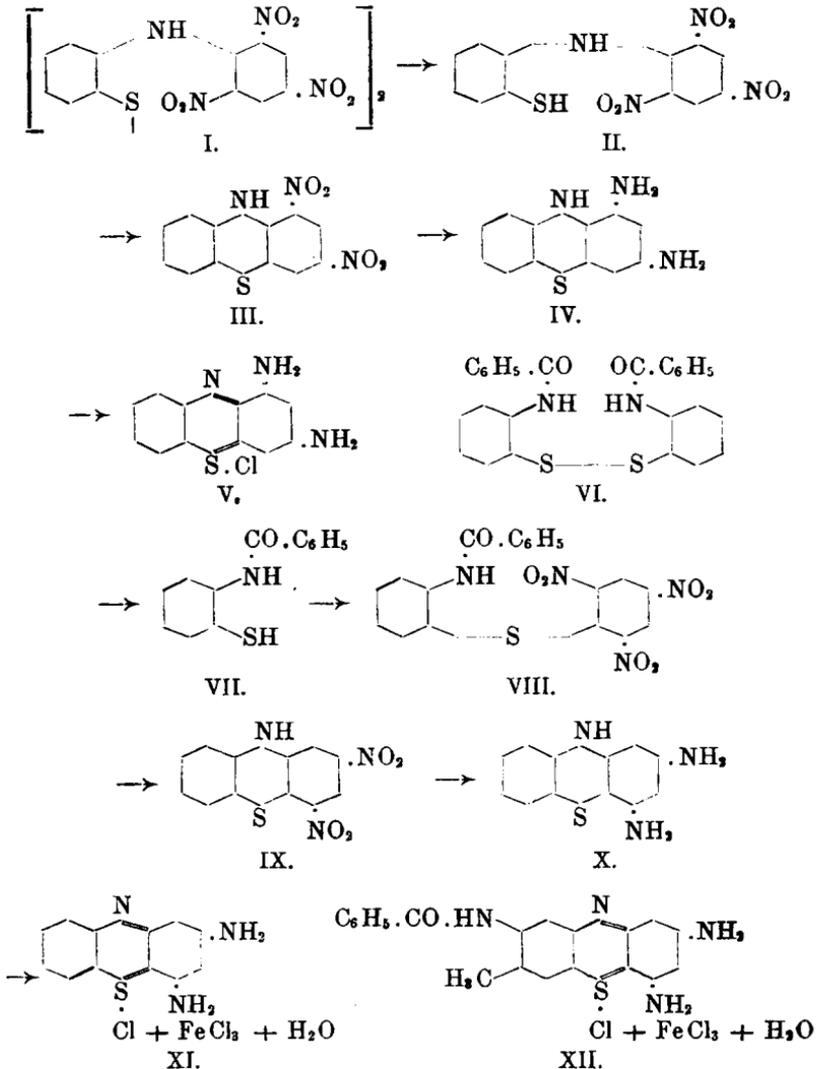
Wenn letztere Verbindung die von Kehrmann angenommene Konstitution tatsächlich besitzt, so muß ein Produkt mit ihr isomer und von ihr verschieden sein, welches dadurch zustande kommt, daß man das Disulfid des Dibenzoyl-*o*-amino-thiophenols (Formel VI) zu

¹⁾ B. 43, 927 [1910].

²⁾ B. 32, 2605 [1899].

³⁾ B. 41, 3011 [1911].

letzterem (Formel VII) reduziert, dessen Natriumsalz mit Pikrylchlorid zu Benzoyl-*o*-aminophenyl-pikryl-sulfid (Formel VIII) umsetzt und dieses mit Natronlauge erwärmt. Es sollte dann das 2,4-Dinitro-phenthiazin (Formel IX) entstehen:



Das in dieser Weise gewonnene Dinitro-phenthiazin ist dem Kehrmannschen sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber wesentlich durch den höheren Schmp. 218°. Durch Kochen mit

Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung geht es in ein Zinndoppelsalz des entsprechenden Diamino-phenthiazins (Formel X) über, das sich in Lösung langsam schon durch den Sauerstoff der Luft, schneller mittels Eisenchlorid zu dem zugehörigen Farbstoff oxydiert. Und zwar scheidet sich dieser im letzteren Falle entgegen Kehrmanns 1.3-Diamino-phenazthioniumchlorid (Formel V), welches eisenfrei erhalten wird, als Eisenchlorid-Doppelsalz (Formel XI) ab, analog dem von Mitsugi, Beyschlag und Möhlau aufgefundenen Diaminopheno-[benzoyl-amino]-toluazthioniumchlorid (Formel XII), welches gleichfalls mit 1 Mol. Eisenchlorid und 1 Mol. Wasser krystallisiert und die beiden Aminogruppen in denselben Stellungen wie das 2.4-Diamino-phenazthioniumchlorid enthält. Die Fähigkeit, ein Eisendoppelsalz zu bilden, scheint hiernach mit dieser abweichenden Stellung des Aminostickstoffs zum die Benzolkerne verkettenden Schwefel und Stickstoff in Beziehung zu stehen.

Wenn somit unsere Untersuchung gleichfalls die Richtigkeit der Kehrmannschen Annahme erwiesen hat, daß nämlich unter den gewählten Bedingungen bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf *o*-Amino-thiophenol Wasserstoff der Aminogruppe mit Chlor reagiert, so erachten wir andererseits die Versuche von Mitsugi, Beyschlag und Möhlau entgegen der Ansicht von Kehrman nicht für revisionsbedürftig.

Experimenteller Teil.

Das für unsere Versuche nötige *o*-Diamino-diphenyldisulfid haben wir nicht nach Hofmann¹⁾ durch Oxydation des nach der Acetanilid-Methode in wenig befriedigender Ausbeute entstehenden *o*-Amino-thiophenols, sondern durch Reduktion von *o*-Dinitro-diphenyldisulfid mit Hydrazinhydrat gewonnen.

o-Dinitro-diphenyldisulfid entsteht nach J. J. Blanksma²⁾ aus *o*-Nitro-chlorbenzol und Natriumdisulfid in einer Ausbeute bis zu 90 % der Theorie und darüber.

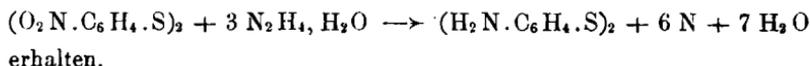
Die Lösung von 64 g *o*-Nitrochlorbenzol in 120 ccm Alkohol von 95 % wird mit der rotgelben Lösung von 48 g zwischen Fließpapier getrocknetem, krystallisiertem Natriumsulfid vereinigt, die nach Zugabe von 6.4 g gepulvertem Schwefel bis zur völligen Lösung gekocht wurde. Die Mischung wird unter Rückfluß 3 Stunden im Sieden erhalten, wobei sie sich aufhellt und neben gelben Krystallen Kochsalz absetzt. Man deckt nach dem Filtrieren zweimal mit 95-prozentigem Alkohol und wäscht mit Wasser bis zum Ausbleiben der Salzsäure-Reaktion. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig

¹⁾ B. 13, 1230 [1880]; 12, 2363 [1879].

²⁾ C. 1901 I, 1363; vergl. Th. Wohlfahrt, J. pr. [2] 66, 551 [1903].

liefert hellgelbe, stark glänzende Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 195°. Ausbeute 59 g, entsprechend 94 % der Theorie.

o-Diamino-diphenyldisulfid wird aus dem vorigen durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in einer Ausbeute von über 89 % der theoretischen nach der Gleichung:



12 g *o*-Dinitro-diphenyldisulfid werden mit 8 g Hydrazinhydrat (Raschig) und 30 ccm Alkohol unter Rückfluß auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die sich anfangs tiefrot bis dunkelbraun färbende Flüssigkeit hellt sich allmählich auf und ist schließlich hellgelb. Das heiße Filtrat scheidet das Diamin in hellgelben Blättchen vom Schmp. 93° ab. Ausbeute 8.6 g, entsprechend 89 % der Theorie.

Dibenzoyl-*o*-diamino-diphenyldisulfid (Formel VI).

7.4 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) *o*-Diamino-diphenyldisulfid werden in der Lösung von 100 ccm Essigäther mit der essigätherischen (30 ccm) Lösung von 8.5 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Benzoylchlorid unter Rühren versetzt. Dabei scheidet sich die Benzoylverbindung sofort in schwach-gelben, fast farblosen Nadelchen aus. Nach dem Waschen mit Essigäther und mit Wasser (zur Entfernung geringer Mengen salzsauren Diaminodisulfids) wird die Verbindung aus viel Alkohol oder Essigäther umkrystallisiert, worin sie schwer löslich ist. Schmp. 141°. Ausbeute 11.7 g, entsprechend 86 % der Theorie.

0.1864 g Subst.: 0.4676 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.2171 g Subst.: 12.2 ccm N (26°, 750 mm). — 0.2420 g Subst.: 0.2496 g BaSO₄ (nach Liebig).

C₂₆H₂₀O₂N₂S₂. Ber. C 68.37, H 4.41, N 6.15, S 14.05.

Gef. » 68.42, » 4.00, » 6.10, » 14.16.

[Benzoyl-*o*-aminophenyl]-pikryl-sulfid (Formel VIII).

23 g ($\frac{9}{100}$ Mol.) Dibenzoyl-*o*-diamino-diphenyldisulfid werden in der wäßrigen (150 ccm) Lösung von 25 g ($\frac{1}{10}$ Mol. + 5 % Überschuß) krystallisiertem Schwefelnatrium so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis fast alles in Lösung gegangen ist. Die filtrierte und durch Einwerfen von Eis erkaltete Flüssigkeit wird im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und allmählich mit verdünnter Essigsäure versetzt, worauf die unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich ölig abscheidende Thiophenol-Verbindung jedes Mal durch gelindes Schütteln in ätherische Lösung gebracht wird. Sobald die wäßrige Schicht schwach-sauer reagiert, wird die ätherische Lösung in die heiße Lösung von 24.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Pikrylchlorid in 250 ccm 95-prozentigem Alkohol filtriert. Man läßt dann sofort in ganz dünnem

Strahl, fast tropfenweise die Lösung von 13.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Natriumacetat in wäßrigem Alkohol (1 : 1) zulaufen, bis die orangerote Flüssigkeit auf Kongopapier nicht mehr mineralsauer reagiert. Anfangs scheiden sich Flocken des Kondensationsproduktes aus, die nach und nach krystallinische Form annehmen. Das mit Alkohol und Wasser gewaschene Produkt wird aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Gelbe Prismen vom Schmp. 169°, in Alkohol und Äther schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe. Ausbeute 32.6 g, entsprechend 73.6% der Theorie.

0.1165 g Sbst.: 0.2216 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 746 mm). — 0.0955 g Sbst.: 0.0543 g BaSO₄.

C₁₉H₁₂O₇N₄S. Ber. C 51.78, H 2.75, N 12.75, S 7.27.
Gef. » 51.88, » 3.11, » 12.54, » 7.80.

2.4-Dinitro-phenthiazin (Formel IX).

8.8 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) [Benzoyl-*o*-aminophenyl]-pikryl-sulfid werden mit 100 ccm 95-prozentigem Alkohol zum Sieden erhitzt und die gelbe Flüssigkeit mit 4 ccm Natronlauge von 40° Bé versetzt. Es entsteht sofort eine gelbrote Lösung, die unter Trübung eine dunkelviolette und dann dunkelbraune Farbe annimmt. Nun läßt man erkalten, saugt den dunkelbraunen, krystallinischen Niederschlag des Thiazinkörpers ab und wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Ausbeute 3.6 g, entsprechend 62.6% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig erhält man stark glänzende, fast schwarze, in der Durchsicht rotbraune Prismen vom Schmp. 218°, leicht löslich in Benzol, Essigäther und Pyridin, schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther. Natronlauge färbt die alkoholische Lösung blauviolett. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber, in dünner Schicht rosaroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fallen braunrote Flocken aus.

Ein inniges Gemisch gleicher Teile 1.3- und 2.4-Dinitro-phenthiazin schmilzt bei 181—185°.

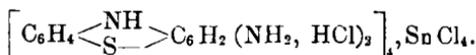
0.1790 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.10911 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 746 mm).

C₁₉H₇O₄N₂S. Ber. C 49.80, H 2.44, N 14.54.
Gef. » 50.10, » 2.63, » 14.20.

2.4-Diamino-phenthiazin (Formel X).

11.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) fein gepulvertes 2.4-Dinitro-phenthiazin werden, mit Alkohol angefeuchtet, mit der Lösung von 60 g Zinnsalz in 60 g konzentrierter Salzsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit sich nicht weiter aufhellt. Die schwach bräunliche Lösung

wird so lange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, als noch Fällung eintritt. Das abgesaugte Produkt wird zur Reinigung in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es krystallisieren bräunlichgelbe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln eines Zinndoppelsalzes von der Zusammensetzung



Ausbeute 13 g, entsprechend 89.3 % der Theorie.

0.2390 g Sbst.: 23.5 ccm N (21°, 754 mm). — 0.2822 g Sbst.: 0.1850 g BaSO₄. — 0.2130 g Sbst.: 0.2533 g AgCl.

C₄₈H₃₂N₁₂S₄Cl₁₂Sn. Ber. N 11.45, S 8.73, Cl 28.97.
Gef. » 11.06, » 9.00, » 29.40.

2.4-Diamino-phenazthioniumchlorid. Eisenchlorid-Doppelsalz (Formel XI).

4.4 g obigen Zinndoppelsalzes werden auf dem Wasserbade in 100 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 10 ccm konzentrierter Salzsäure mit soviel verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, bis die sich grünende Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr abscheidet. Das abgesaugte Produkt wird in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und durch allmähliches Zutropfen konzentrierter Salzsäure in mikroskopisch kleinen Krystallen von grünlich-schwarzer Farbe wieder ausgefällt. Ausbeute 4.5 g, entsprechend 84.2 % der Theorie. Dieses Eisensalz krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, welches es bei 110° verliert.

0.9369 g exsiccatorrockene Sbst. verloren bei 110° 0.0039 g an Gewicht.

C₁₂H₁₀N₃SCl₄Fe + H₂O. Ber. H₂O 4.06. Gef. 4.16.

Das exsiccatorrockene Salz wurde verbrannt.

0.2087 g Sbst.: 18.1 ccm N (23° 756 mm). — 0.2308 g Sbst.: 0.1145 g BaSO₄, 0.3000 g AgCl. — 0.5067 g Sbst.: 0.0917 g Fe₂O₃.

C₁₂H₁₂N₃OSCl₄Fe. Ber. N 9.47, S 7.22, Cl 31.95, Fe 12.59.
Gef. » 9.67, » 6.81, » 32.14, » 12.66.

Das Salz ist mit olivgrüner Farbe schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter Farbe; auf Zugabe von wenig Wasser erscheint die Lösung im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün. Natronlauge fällt aus der wäßrigen Lösung neben Eisenhydroxyd die freie Base, die von Äther mit gelber Farbe aufgenommen wird. Wird diese Lösung mit ganz verdünnter Salzsäure geschüttelt, so nimmt letztere das salzsaure Salz auf. Kalium-

bichromat und Platinchlorid fällen daraus braune bis schwarze Niederschläge des Chromats bezw. Platinchlorid-Doppelsalzes der Thiazoniumbase. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Base fällt das Carbonat als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag aus.

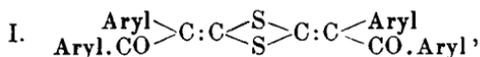
Dresden, 31. Dezember 1911.

17. C. Kelber und A. Schwarz: Die Konstitution der Desaurine.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Die von V. Meyer¹⁾ aufgestellte Formel für die Konstitution der Desaurine,



erhalten aus Schwefelkohlenstoff, Ätzkali und Ketonen des Typus Aryl.CO.CH₂.Aryl, ist noch nicht bewiesen. Wie C. Kelber²⁾ vor kurzem gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetophenon ein Körper der Konstitution II, der als Phenyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton zu betrachten ist und die tautomere Form der Benzoyl-carbithioessigsäure vorstellt.



Wir haben daraufhin auch *p*-Tolyl- und α -Thienyl-methylketon³⁾ auf ihr Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Ätzkali untersucht und sind dabei zu Verbindungen gelangt, die der aus Acetophenon dargestellten völlig analog waren. Es lagen in diesen Körpern das Tolyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton resp. das Thienyl- $[\beta, \beta$ -dimercapto-vinyl]-keton vor.

Aus den obigen Formeln ist ersichtlich, daß aus zwei Molekülen der Verbindung II durch Austritt von zwei Molekülen Schwefelwasserstoff eine solche der Konstitution I entstehen könnte, in welcher zwei Aryle durch zwei Wasserstoffatome ersetzt sind (Formel III). Da die Konstitution des Körpers II sichergestellt ist, so wäre seine Über-

¹⁾ B. 21, 353 [1888]; 23, 1571 [1890]; 24, 3535 [1891]; 25, 1728, 2239 [1892].

²⁾ B. 43, 1252 [1910]. ³⁾ B. 44, 1693 [1911].