

0.1994 g Chlorid: 0.1664 g Carbinol, 0.0642 g AgCl.

$C_{23}H_{21}O_5Cl$ . Ber. Cl 8.61. Gef. Cl 7.96.

Hieraus berechnet sich auf 1 Atom Chlor 0.95 Mol. Base. Die Bestimmung des Chroms im Bichromat ergab:

$(C_{23}H_{21}O_5)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_3$  15.67. Gef.  $Cr_2O_3$  15.79.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur Lösung des Chlorids als ziegelroter, blättrig-krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist in kaltem Wasser etwas löslich. Zur Analyse wurde er bei  $120^\circ$  getrocknet.

$(C_{23}H_{21}O_5Cl)_2PtCl_4$ . Ber. C 47.50, H 3.61, Pt 16.78.

Gef. » 47.36, » 4.09, » 16.77.

Das Carbinol, durch Fällen der Lösung des Chlorids mit verdünnter Natronlauge als weißer, zunächst flockiger, beim Verweilen in der Flüssigkeit in feine Nadelchen übergehender Niederschlag erhalten, geht beim Auswaschen mit reinem Wasser etwas als Carbonat mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Lösung. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das Methylat in kompakten, glasglänzenden, farblosen Krystallen vom Schmp.  $171-172^\circ$ .

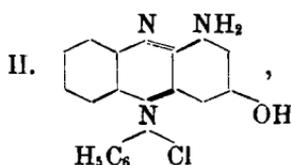
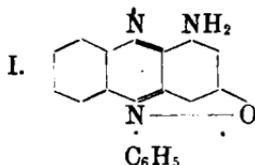
Lausanne, 14. August 1912. Organ. Lab. der Universität.

### 372. F. Kehrman und A. Masslenikoff: Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-Amino-aposafuranon.

(Eingegangen am 30. August 1912.)

In der Mitteilung von Kehrman und Kramer<sup>1)</sup> über ein Isomeres des Phenosafranins ist das 1-Amino-aposafuranon (Formel I), damals als »Iso-Safraninon« bezeichnet, beschrieben worden.

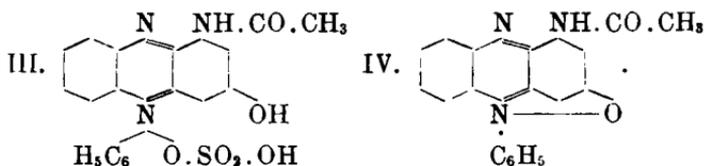
Es wird leicht in Form seines Sulfats erhalten, wenn man das Sulfat oder Chlorid des 1,3-Diamino-phenazoniums mit 5-proz. Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden erhitzt. In derselben Arbeit ist mitgeteilt (l. c. S. 3077 oben), daß das Chlorid des Amino-aposafuranons (Formel II),



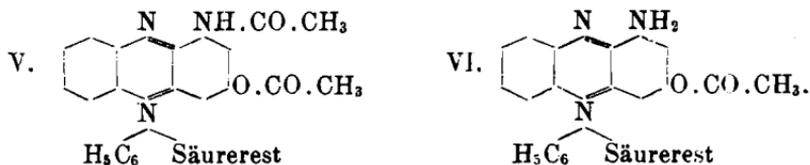
<sup>1)</sup> B. 33, 3074 [1900].

mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, ein orangegelbes Acetyl-Derivat liefere, welches beim Versuche, es umzukristallisieren, eine Umwandlung erleide, deren Studium vorbehalten werde. Da wir uns nach Beendigung unserer kürzlich mitgeteilten Arbeit über ein neues Isomeres des Aposafranins<sup>1)</sup> im Besitze einer beträchtlichen Quantität von 1.3-Diamino-phenazoniumchlorid fanden, haben wir das Studium der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das daraus leicht darstellbare 1-Amino-aposafranon neu aufgenommen und die folgenden interessanten Tatsachen festgestellt.

Wenn man das Sulfat des Körpers mit Acet-anhydrid erwärmt, so löst es sich zunächst mit der ihm eigenen violettrotten Farbe, die nach einigen Minuten nach Ponceau-Rot umschlägt und dann unverändert bleibt. Hierbei wird ausschließlich die Aminogruppe acetyliert; es entsteht ein Salz der Formel III, aus welchem durch Alkalien das blaugrüne 1-Acetamino-aposafranon (Formel IV) freigemacht wird.



Erwärmt man dagegen das Sulfat mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder freies 1-Acetamino-aposafranon allein mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das orangefarbene Salz des Diacetyl-Derivates (Formel V),



Die entsprechende Base ist violett und wird schon durch verdünnte Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur unter Verseifung der Acetoxygruppe in das blaugrüne 1-Acetamino-aposafranon verwandelt.

Behandelt man endlich drittens das Sulfat oder die Base des 1-Amino-aposafranons bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht eine erst grüne Lösung, welche schnell fuchsinrot wird. Sie enthält dann ein Salz des 1-Amino-3-acetoxy-phenazoniums (Formel VI),

<sup>1)</sup> B. 44, 2628 [1911].

welches durch verdünnte Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung des Acetyls in Amino-aposafanon zurückverwandelt wird. Das beschriebene Verhalten des 1-Amino-aposafanons zu Essigsäureanhydrid ist von theoretischem Interesse, da es mit der Auffassung der Aposafanone als Phenolbetaine in völliger Übereinstimmung ist, ja sogar durch diese Theorie vorausgesagt werden konnte. Es ist in der Tat vor auszusehen, daß das Salz des Amino-aposafanons zuerst und relativ leicht in der Amino-Gruppe acetyliert werden wird, da in den Salzen der Phenolbetaine der Brücken-Sauerstoff verschwunden und durch Hydroxyl ersetzt ist. Es ist ja allgemein bekannt, daß Amine durch Essigsäureanhydrid leichter angegriffen werden als Phenole. Umgekehrt wird das freie Amino-aposafanon zuerst am Brücken-Sauerstoff angegriffen. Es sind viele Fälle bekannt von Phenolbetainen, welche leicht Säureanhydride, Halogenalkyl, Methylsulfat unter Sprengung der Brückenbindung addieren. Behandelt man endlich beide, in Form ihrer Salze isomere Monacetyl-derivate mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Wärme, so wird in einem Falle die Aminogruppe, im anderen der Brückensauerstoff resp. die daraus entstehende Hydroxylgruppe acetyliert, und es entsteht ein und dasselbe Diacetyl-derivat. Bekanntlich werden sowohl Phenole wie Amine durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat völlig acetyliert. Aus dem verschiedenem Verhalten des Amino-aposafanons, je nachdem es als Base oder als Salz auf Essigsäureanhydrid einwirkt, folgt mit Sicherheit, daß dieser Körper in Gestalt seiner Base eine andere Konstitution hat als in Gestalt seines Salzes, mit anderen Worten, daß das Salz der Azoniumform, die Base der Phenolbetainform entspricht.

### Experimenteller Teil.

#### 1-Acetamino-aposafanon (Formel IV).

Ein Gewichtsteil Amino-aposafanon-Sulfat<sup>1)</sup> wurde mit 10 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid so lange auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, bis alles mit Ponceau-Farbe in Lösung gegangen war. Sobald die Farbe sich nicht weiter änderte, wurde abgekühlt, mit der zehnfachen Wassermenge verdünnt, von geringen Mengen eines dunklen Zersetzungsprodukts abfiltriert und mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. Die ausgeschiedenen graugrünen Nadelchen wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden ziemlich dicke, glänzend grünschwarze Krystalle mit blauem

<sup>1)</sup> l. c.

Reflex erhalten, welche beim Zerreiben ein blaugrünes Pulver gaben, sich in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in heißem und in Alkohol mit blaugrüner Farbe lösen.

Die gelblich-grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Eis rot, und nach dem Neutralisieren blaugrün. Wurde zur Analyse fein gepulvert und bei 115° getrocknet.

$C_{20}H_{15}N_3O_2$ . Ber. C 72.95, H 4.55.

Gef. » 72.41, » 4.85.

Verdünnte Essigsäure löst mit der Farbe der Salze.

#### Salze des 3-Acetoxy-1-amino-10-phenyl-phenazoniums (Formel VI).

Ein Gewichtsteil Sulfat wurde mit einem Gewichtsteil entwässertem Natriumacetat und 10 Teilen Acetanhydrid bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis eine fuchsinrote Lösung entstanden war, wozu etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde nötig war. Läßt man zu lange einwirken, so entsteht Diacetylderivat. Nach 2 Stunden ist dessen Menge beträchtlich und nach 12 Stunden ist es ausschließlich vorhanden. Die rote Lösung wird mit soviel Wasser vermischt, daß alles Anhydrid in Lösung ist, und sofort mit festem reinem Kochsalz möglichst gesättigt. Das Chlorid des Farbstoffs scheidet sich in Gestalt eines fein krystallinischen dunkelbraunvioletten Pulvers aus, welches in Wasser und Alkohol leicht mit violettroter Farbe löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelbgrün, auf Zusatz von Eis violettrot. Äther nimmt aus der wäßrigen Lösung nichts auf; nach Zusatz von Natriumbicarbonat färbt er sich hellrot. Erwärmt man die mit Bicarbonat versetzte wäßrige Lösung kurze Zeit schwach, so schlägt die Farbe in schmutzig-grün um, ebenso auf Zusatz von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Hierbei wird die Acetyl-Gruppe abgespalten und Amino-aposafraanon gebildet, welches bei hinreichender Konzentration auskrystallisiert. Dieses Verhalten beweist, daß die Acetyl-Gruppe an Sauerstoff gebunden ist.

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wäßrigen Chlorid-Lösung in Gestalt kleiner dunkelviolettblauer, in Wasser unlöslicher Kryställchen aus. Es wurde zur Analyse bei 115° getrocknet.

$(C_{20}H_{16}N_3O_2Cl)_2 + PtCl_4$ . Ber. C 44.94, H 3.00, Pt 18.25.

Gef. » 44.48, » 3.51, » 18.20.

#### Salze des 1-Acetamino-3-acetoxy-10-phenyl-phenazoniums (Formel V).

1 Teil Acetamino-aposafraanon, 1 Teil entwässertes Natriumacetat und 10 Teile Acetanhydrid wurden so lange auf dem Wasserbade

erwärmt, bis alles mit orangeroter Farbe in Lösung gegangen war. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt und das Chlorid in Form eines ziegelroten krystallinischen Pulvers mit Kochsalz gefällt. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, löst es sich in kochendem mit dunkelorangeoter Farbe. Äther bleibt beim Schütteln damit ungefärbt. Nach Zusatz von Natriumcarbonat geht die Base mit violetter Farbe in den Äther; schüttelt man dann einige Zeit, so wird der Äther entfärbt, die Acetoxy-Gruppe abgespalten, und das entstandene Acetamino-apsafranon färbt das Wasser blaugrün. Die gelblichgrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Eiszusatz ziegelrot. Das Chloroplatinat, ein in Wasser unlösliches ziegelrotes krystallinisches Pulver, wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{22}H_{18}N_3O_2Cl)_2 + PtCl_4$ . Ber. C 45.83, H 3.11, Pt 16.92.

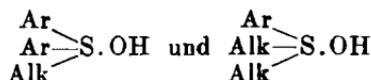
Gef. » 45.54, » 3.42, » 17.25.

Lausanne, 15. August 1912, Org. Universitäts-Laboratorium.

### 373. F. Kehrmann und Georges A. Sava: Über aromatische Sulfinbasen. III.

(Eingegangen am 30. August 1912.)

Kurze Zeit nach der Entdeckung<sup>1)</sup> der gemischten Sulfine, welche nach den Form en



zusammengesetzt sind, hat S. Smiles<sup>2)</sup> auch rein aromatische Repräsentanten dieser Körperklasse  $(\text{Ar})_2\text{S.OH}$  aufgefunden und beschrieben<sup>3)</sup>.

Wir haben uns vereinigt, um die früheren Beobachtungen weiter zu verfolgen, und es ist ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, eine Anzahl hierher gehöriger Körper darzustellen und ziemlich eingehend zu studieren.

Da Smiles die rein aromatischen Derivate mit Erfolg bearbeitet, so haben wir uns auf die oben erwähnten gemischten Typen beschränkt. Im nachstehenden experimentellen Teil sind die folgenden

<sup>1)</sup> Kehrmann und Duttonhöfer, B. **38**, 4197 [1905]; **39**, 3559 [1906].

<sup>2)</sup> Samuel Smiles, Soc. **86**, 696 [1906].

<sup>3)</sup> Hr. Charles Lederer hat die vorstehend zitierten Arbeiten offenbar übersehen, da er glaubt, die aromatischen Sulfine seien noch unbekannt. B. **44**, 2287 [1911].