

**217. Rudolf Pummerer, Fritz Eckert und Sebastian Gaßner: Über die chinoiden Salze der Thiazin-Reihe (II. Mitt.).**

[Aus dem Laboratorium der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. April 1914.)

In der letzten Mitteilung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> haben wir für einige einfachere chinoiden Thiazin-Derivate (Thiazon, Thiazim-chlorhydrat, Phenylthiazim-chlorhydrat) auf Grund optischer und chemischer Beobachtungen die *p*-chinoiden Auffassung vertreten. In zwei nach der Niederschrift dieser letzten Veröffentlichung erschienenen Arbeiten sind unabhängig von uns auch Kehrman, Havas und Grandmougin<sup>2)</sup> dazu gekommen, die frühere, sehr ausschließlich *o*-chinoiden Betrachtungsweise Kehrmanns im Gebiet der Safranine, Thiazin- und Oxazin-Farbstoffe in manchen Fällen zugunsten der *p*-chinoiden Formulierung einzuschränken, besonders soweit die einseitig substituierten Derivate in Frage kommen.

Wir bringen im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die schon früher angekündigten, exakten optischen Resultate, auf die sich unsere Auffassung stützt. Sie sind einer gleichzeitig in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinenden Abhandlung von F. Eckert und R. Pummerer<sup>3)</sup> entnommen, in der die angewandte physikalische Methode genau beschrieben ist, und auf die wir für alle Einzelheiten verweisen.

In einem wesentlichen Punkt der früheren Beweisführung ist uns ein Irrtum unterlaufen, auf den bereits Kehrman hingewiesen hat<sup>4)</sup>: die Farbenänderung der konzentriert-salzsaurer Lösungen des Thiazons und Thiazim-chlorhydrats beruht nicht auf einer *p*-  $\rightarrow$  *o*-chinoiden Umlagerung, sondern auf einer Reduktionerscheinung und Chinhydron-Bildung. Der Klarstellung dieser Verhältnisse ist der zweite Teil dieser Abhandlung gewidmet.

### I. Die Konstitution der *holo*-chinoiden Verbindungen.

(Nach optischen Messungen von Dr. Fritz Eckert.)

Die zu untersuchenden Lösungen wie das reine Lösungsmittel wurden in je einer Schichtdicke (10 mm) aufgenommen und die erhaltenen Photogramme mit Hilfe des von P. P. Koch konstruierten registrierenden Mikrophotometers<sup>5)</sup> quantitativ in Bezug auf die Platten-

<sup>1)</sup> R. Pummerer und S. Gaßner, B. **46**, 2310 [1913].

<sup>2)</sup> B. **46**, 2131, 2802 [1913]; vergl. ebenda 3036, F. Kehrmanns Abhandlung »Konstitution und Farbe«. Auch diese Forscher bedienen sich der unentbehrlichen optischen Methode.

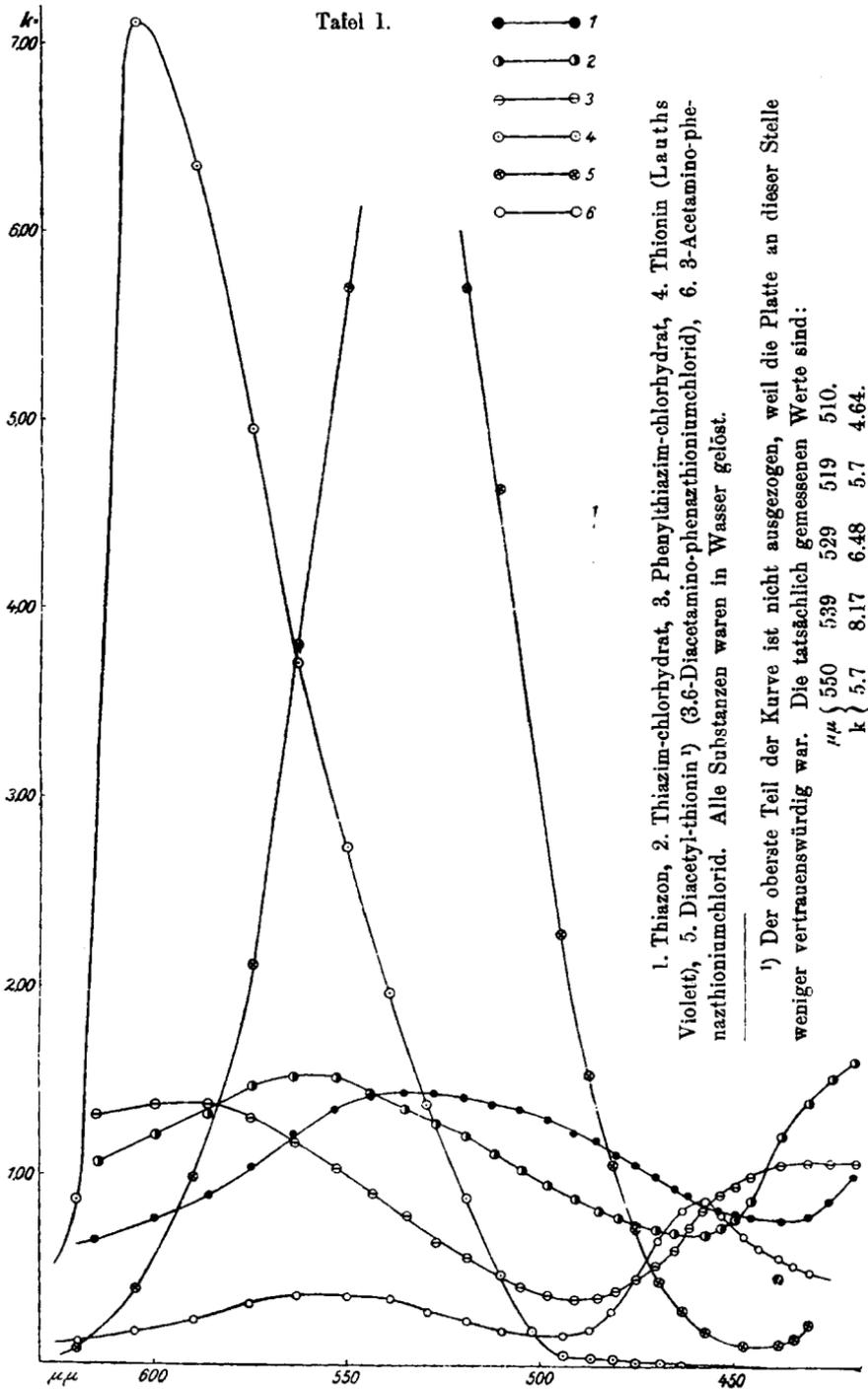
<sup>3)</sup> Ph. Ch. **87**, 599 [1914].

<sup>4)</sup> a. a. O. 3038.

<sup>5)</sup> Ann. d. Phys. **39**, 45 [1912].

Tafel I.

- 1
- 2
- 3
- 4
- ⊗—⊗ 5
- 6



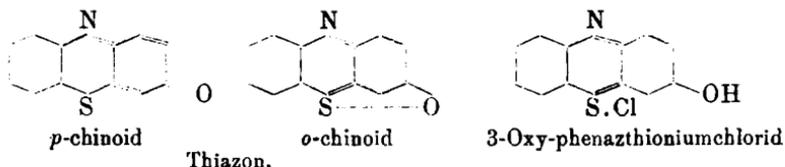
1. Thiazon, 2. Thiazin-chlorhydrat, 3. Phenylthiazin-chlorhydrat, 4. Thionin (Lauths Violett), 5. Diacetyl-thionin<sup>1)</sup> (3.6-Diacetamino-phenazthioniumchlorid), 6. 3-Acetamino-phenazthioniumchlorid. Alle Substanzen waren in Wasser gelöst.

<sup>1)</sup> Der oberste Teil der Kurve ist nicht ausgezogen, weil die Platte an dieser Stelle weniger vertrauenswürdig war. Die tatsächlich gemessenen Werte sind:  
 $\mu\mu$  { 550 539 529 519 510.  
 k { 5.7 8.17 6.48 5.7 4.64.

schwärzung in jeder Spektralregion untersucht. Daraus ergibt sich mit großer Genauigkeit für jede Wellenlänge des untersuchten Bereichs die durch die Substanz hervorgerufene Lichtabsorption. Kennt man die Konzentration der Lösung, so lassen sich ohne weiteres z. B. die Bunsenschen Absorptionskonstanten<sup>1)</sup> für  $1/10000$ -n. Lösungen der betreffenden Salze berechnen, deren Abhängigkeit von der Wellenlänge für das sichtbare Spektrum aus den Kurven auf Tafel I zu ersehen ist. In einigen Fällen, wo sich der Gehalt der Lösungen im Augenblick der Aufnahme nicht genau feststellen ließ, wurden die Kurven nicht in Absorptionskonstanten, sondern in Prozenten an durchgelassener Lichtintensität wiedergegeben (Tafel II). Wenn damit bei diesen Stoffen die absolute Größe des Absorptionsvermögens für die einzelnen Wellenlängen auch nicht gegeben ist, so ist doch deren gegenseitiges Verhältnis damit eindeutig bestimmt.

#### A. Die Thio-diphenylamin-Derivate mit einer auxochromen Gruppe.

Ein Blick auf Tafel II zeigt, daß das Thiazon (1) in wäßriger Lösung ein sehr breites Absorptionsband aufweist<sup>2)</sup>, während die Kurve des 3-Oxy-phenazthioniumchlorids (2) das scharfe Band im sichtbaren Violett zeigt, das auch den einfachen Phenazthionium-Salzen eigentümlich ist, z. B. dem 3.6-Dimethyl-phenazthioniumchlorid (4), sowie dem 3-Acetamino-phenazthioniumchlorid (6). Wäre Thiazon ein *o*-chinoides Phenol-betain, so müßte es sich in seiner Absorption dem letzteren Typus anschließen. Da das Gegenteil der Fall ist, kommt ihm die *p*-chinoide Formel zu:



Diese Schlußfolgerung beruht auf der allerdings unbewiesenen, aber immerhin wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die einfachsten Phenazthioniumsalze *o*-chinoid und nicht *p*-chinoid (chinol-artig) konstituiert sind<sup>3)</sup>. Den Betrachtungen, die Kehrman über die Farb-

<sup>1)</sup> Sie ergeben sich aus der Beziehung:  $J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}$ .

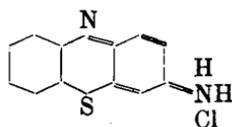
<sup>2)</sup> Hier wie beim Thiazim-chlorhydrat und Thionin bestehen interessante Differenzen zwischen der exakten Messung und der physiologischen Beobachtung mit dem Auge, auf die wir später zurückkommen werden.

<sup>3)</sup> Bei unserer früheren *p*-chinoiden Formulierung des Thiazon-chlorhydrats waren wir uns vollständig bewußt, daß die Farbaufhellung bei der Salzbildung (blaurot  $\rightarrow$  braun) nach der allgemeinen Erfahrung mit dieser nur vorläufig aufgestellten Formel in Widerspruch stand, und hatten deshalb in

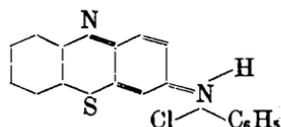
vertiefung bzw. -erhöhung bei der Salzbildung der Verbindungen vom Typus des Rosindons und Aposafanons anstellt<sup>1)</sup>, stimmen wir vollständig zu, doch sind sie noch ausdrücklich auf solche Körper zu beschränken, die keine weitere auxochrome Gruppe enthalten, weil in dem Fall auch bei Umlagerung Farbvertiefung eintreten kann.

Die Betrachtung von Tafel I zeigt die enorme Differenz der maximalen Absorptionskonstanten, die zwischen den Thiazin-Derivaten mit einem Auxochrom (1, 2, 3, 6) und jenen mit 2 Auxochromen (4, 5) besteht.

Vergleichen wir in der ersteren Gruppe die Kurven des blaueroten Thiazons (1), des violetten Thiazim-chlorhydrats (2) und des grünen Phenylthiazim-chlorhydrats (3), so ergibt sich klar ihre Zusammengehörigkeit im Gegensatz zu der *o*-chinoiden Kurve des rötlichbraunen Acetamino-phenazthioniumchlorids (6), das im sichtbaren Violett das allen *o*-chinoiden Salzen charakteristische, scharf begrenzte Band aufweist. Die ersteren Salze sind also analog dem Thiazon *p*-chinoid zu formulieren:

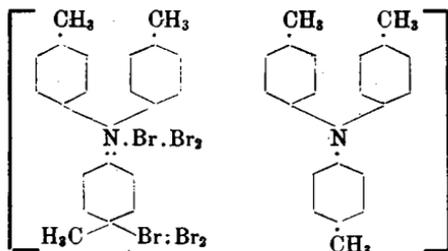


Thiazim-chlorhydrat



Phenyl-thiazim-chlorhydrat.

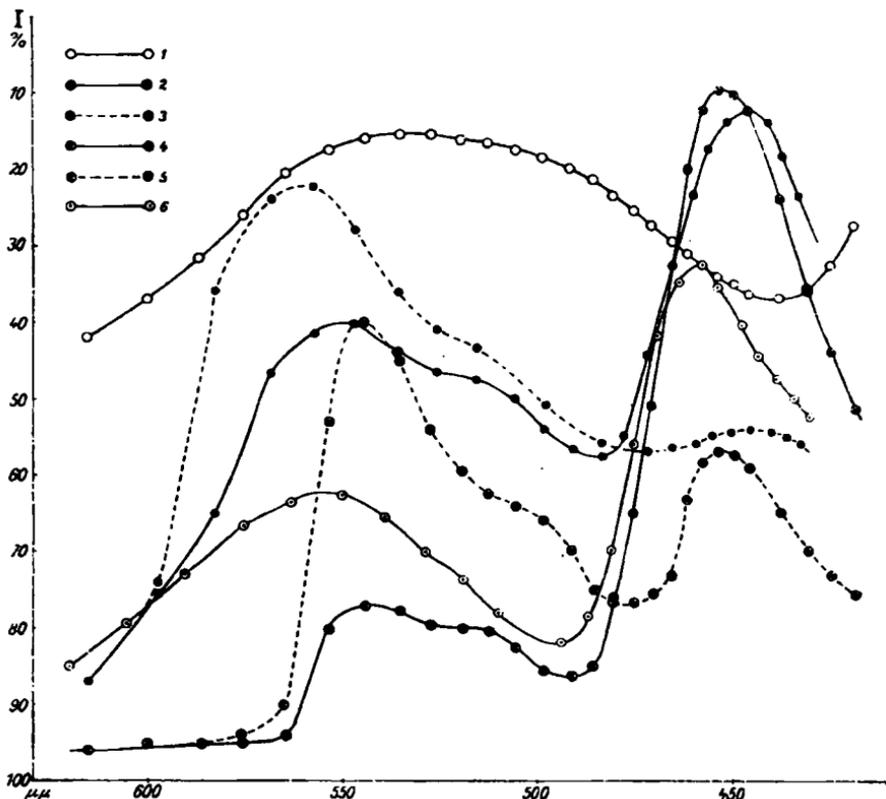
Aussicht genommen, sie später durch eine andre *p*-chinoide (chinol-ähnliche) Formel zu ersetzen (vergl. Anm. 3, S. 2314, a. a. O.). Daß solche wasserlösliche »Chinoliumsalze« existieren, zu denen ja Gomberg auch Derivate des Triphenylcarbinols und Xanthydrols rechnet, geht mit Sicherheit aus der Untersuchung von Wieland über das blaue Tritolyamin-tribromid hervor (B. 43, 703 [1910]). Wir halten diese Verbindung allerdings nicht für *holo*-chinoid, sondern betrachten das Tribromid als *meri*-chinoides Perbromid der Formel:



weil es bei der Selbstersetzung neben Tribrom-tritolyamin die äquivalente Menge nicht bromiertes Tritolyamin zurückerliefert. Mit dieser Auffassung des Tribromids ist nach freundlicher Privatmitteilung auch Hr. Prof. Wieland einverstanden. Von dieser blauen Salzreihe existiert auch ein wasserlösliches Perchlorat.

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 3038.

Tafel II.



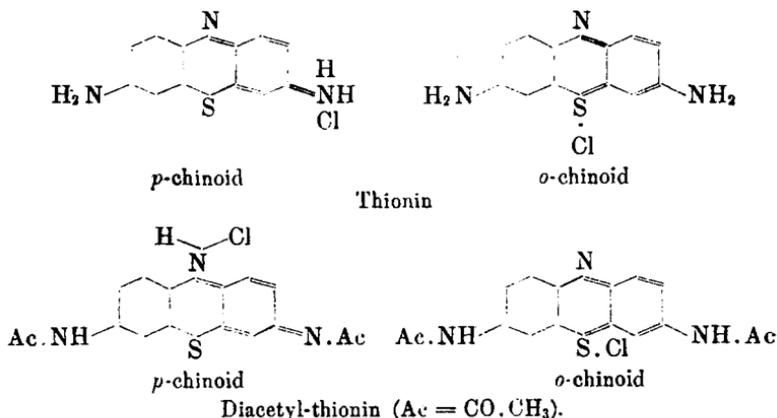
1. Thiazon in Wasser (6 mg in 500 ccm).
2. Thiazon in Salzsäure (1.15 s), 6 mg in 500 ccm nach 10 Minuten phot. (*holo*-chinoides Oxy-phenazthioniumchlorid).
3. Thiazon in Salzsäure (1.15 s), 6 mg in 500 ccm nach 8 Stunden phot. (*meri*-chinoides Oxy-phenazthioniumchlorid).
4. 3.6-Dimethyl-phenazthioniumchlorid i. W., empirisch auf gleiche Farbtiefe wie 2 verdünnt, nach 4 Min. phot.
5. *meri*-chinoides Salz aus 4.
6. 3-Acetamino-phenazthioniumchlorid (8.18 mg in 500 W.), nach 10 Minuten aufgenommen.

## B. Die Thio-diphenylamin-Derivate mit zwei auxochromen Gruppen.

Die optische Untersuchung der einfach auxochrom substituierten Derivate gibt für die Beurteilung der zweifach substituierten eigentlichen Farbsalze kaum einen Anhaltspunkt, man muß hier wieder von vorn beginnen. Zwar hat die *o*-chinoide Auffassung auch für das

Thionin und Methyleneblau dadurch an Wahrscheinlichkeit verloren, daß für das einfachste Aminoderivat, das Thiazim-chlorhydrat, die *p*-chinoide Konstitution anzunehmen ist, und daß auch für die grünen mehrsaurigen Salze aller drei Verbindungen das Gleiche gilt. Um aber über diese Betrachtungen hinaus zu einer direkten Entscheidung der Frage zu kommen, muß eine größere Anzahl zweifach auxochrom substituierter Thio-diphenylamin-Derivate optisch untersucht werden.

Wir haben vorläufig mit dem Vergleich zwischen dem violett-blauen Thionin und dem rotvioletten Diacetyl-thionin begonnen (Tafel I, Kurve 4 und 5).



Diacetyl-thionin ist ja von Kehrman n seinerzeit dargestellt worden als *o*-chinoides Vergleichsobjekt für das Thionin und als vermittelndes Glied zwischen diesem und den einfacheren Phenazthioniumsalzen<sup>1)</sup>. Diesen steht es auch chemisch recht nahe, so daß die oben zur Vollständigkeit ebenfalls gegebene *p*-chinoide Formel für die Verbindung kaum in Frage kommt<sup>2)</sup>. Auf die wichtige Tatsache, daß Diacetyl-thionin wie seine Muttersubstanz Thionin auch hinsichtlich der Farbstärke ein richtiger Farbstoff ist, hat sein Entdecker schon hingewiesen, sie wird durch unsere Messung in ganz augenfälliger Weise exakt bestätigt. Der Eintritt des zweiten Auxochroms — der zweiten Aminogruppe in das Thiazim-chlorhydrat und der zweiten Acetaminogruppe in das Monacetamino-phenazthioniumchlorid — ruft in beiden Fällen eine ganz enorme Steigerung der Absorptionskonstanten im Maximum hervor. Dadurch erhalten die beiden Kurven im Vergleich zu denen der Mono-

<sup>1)</sup> B. 39, 914 [1906].

<sup>2)</sup> Die zugehörige braunrote Imidbase haben wir in unserer letzten Arbeit beschrieben.

substitutionsprodukte auf den ersten Blick eine große Ähnlichkeit. Es ist aber durchaus wahrscheinlich, daß viele Biderivate, vielleicht auch die einfachen Indamine, derart hohe Absorptionskonstanten besitzen, so daß wir daraus allein noch keine sicheren Schlüsse auf gleiche Konstitution der beiden Farbstoffe ziehen dürfen. Auch Thiazon und Oxy-phenazthioniumchlorid unterscheiden sich in Bezug auf die maximale Absorptionskonstante nicht sehr erheblich. Gehen wir näher auf den Verlauf der beiden Kurven 4 und 5 (Tafel I) ein, so ergeben sich immerhin Unterschiede, die zwar noch keinen sicheren Anhalt für eine Konstitutionsverschiedenheit geben, aber doch einen Verdacht in dieser Richtung wecken: 1. die Kurve des Thionins ist weniger symmetrisch gebaut als die des Diacetylkörpers; 2. sie zeigt von  $\lambda$  500  $\mu\mu$  bis an die ultraviolette Grenze unseres Messungsbereichs (2430  $\mu\mu$ ) fast totale Durchlässigkeit, während beim Diacetyl-thionin noch in unserem Bereich der Beginn eines zweiten Bandes angedeutet ist<sup>1)</sup>. Die weitere Untersuchung im Ultraviolett muß ergeben, ob hier wirklich eine prinzipielle Verschiedenheit vorliegt. Wenn beide Farbsalze *o*-chinoide, analog gebaute, innere Komplexverbindungen sind, so dürfen ihre Kurven keinen wesentlichen Unterschied der Form zeigen. Besteht ein solcher, so ist Thionin als *p*-chinoid anzusprechen.

## II. Die *meri*-chinoiden Verbindungen.

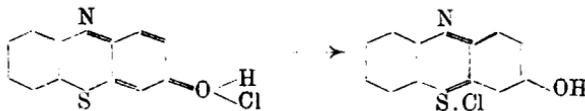
(Bearbeitet von Seb. Gaßner.)

### Violette Salzreihe.

Wie wir früher beobachtet hatten, färbt sich die braune Lösung des Thiazons in konzentrierter Salzsäure im Lauf eines Tages violett, was wir wegen der präzisen chemischen Unterschiede und des gleichen Titrationswertes beider Lösungen als Umlagerung eines *p*-chinoiden in ein *o*-chinoides Salz auffaßten<sup>2)</sup>. Wir haben infolge einer Notiz von F. Kehrmann<sup>3)</sup> unsere früheren Titrations nachgeprüft und uns jetzt überzeugt, daß in dem violetten Salz und seinen Analogten tatsächlich halb-chinoide Verbindungen vorliegen, wie Kehrmann be-

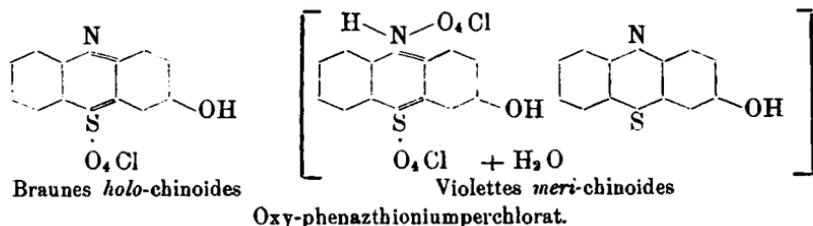
<sup>1)</sup> Trotzdem hier das Hauptband schon mehr gegen das violette Ende des Spektrums liegt. Die beiden Farbstoffe wurden auf derselben Platte direkt neben einander aufgenommen, und beim Photometrieren mit dem Registrierapparat ist jede subjektive Beeinflussung ausgeschlossen.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 2314.



<sup>3)</sup> a. a. O.

hauptet. Wir hatten die Titrations früher mit Titantrichlorid unter Zusatz des Katalysators Oxalsäure<sup>1)</sup> ausgeführt und dabei sofort zwei gut auf *holo*-chinoides Salz stimmende Werte erhalten. Bei der Nachprüfung fanden wir, daß dies Zufall war, daß man bei Verwendung von Oxalsäure in unserem Falle immer stark übertitriert, während man bei Zusatz des Katalysators Flußsäure<sup>1)</sup> niedrigere Werte erhält, die für das Vorliegen von halb-chinoidem Salz sprechen. Die Salzsäure wirkt also als Reduktionsmittel, es entsteht gechlorte Leukoverbindung, die sich aber mit Thiazon zum größeren Teil umsetzt, so daß aus der nicht allzu verdünnten Lösung bald ein Gemisch von nicht chloriertem Chinhydransalz mit weniger kern-chloriertem Produkt auskristallisiert. Wir hatten zwar früher aus einem violetten Salz fast halogenfreies Thiazon vom richtigen Schmelzpunkt erhalten, aber wir können keine Methode angeben, bei der man das violette, halb-chinoide Chlorid frei von kernchloriertem Produkt erhält. Deshalb haben wir hier wie bei den einfachsten Phenazthioniumsalsen mit Vorteil die Überchlorsäure zur Salzbildung verwendet und als Vertreter der beiden Salzreihen das *holo*- und *meri*-chinoide Oxy-phenazthioniumperchlorat dargestellt:



Das erstere Salz wurde in Eisessiglösung aus Thiazon mit wäßriger Überchlorsäure erhalten, das violette Chinhydransalz, das sich bei der Titration mit Titantrichlorid in Eisessiglösung unter Zusatz von Flußsäure als halb-chinoid erwies, entsteht aus Thiazon ebenso auf Zugabe eines halben Mols Hydrochinon. Umgekehrt wird das analog zusammengesetzte halb-chinoide Methoxy-phenazthioniumperchlorat aus Methoxy-thiodiphenylamin durch Zugabe von  $\frac{1}{2}$  Mol Chinon erhalten.

Die Eigenschaften der hier beschriebenen Reihe von Chinhydransalzen sind in mancher Beziehung bemerkenswert. Von den *meri*-chinoiden Salzen der aromatischen Diamine unterscheidet sich diese Reihe durch das Verhalten gegen Wasser und Säure, das auf die vergleichsweise geringere Basizität der zugrundeliegenden Basen zurück-

<sup>1)</sup> Nach dem Vorschlag J. Piccards, B. 42, 4343 [1909].

zuführen ist. Die *meri*-chinoiden Salze der Benzolreihe lösen sich in Wasser unzersetzt, werden aber zum Teil durch überschüssige Säure sehr leicht zerlegt. Violettes Methoxy-phenazthioniumperchlorat löst sich in Wasser rotbraun hauptsächlich mit der Farbe des *holo*-chinoiden Salzes, indem neben diesem freie Leukobase entsteht. Setzt man dieser braunen Lösung dann Überchlorsäure zu, so färbt sie sich wieder violett unter Vereinigung der Komponenten, eine Erscheinung, die wir früher analog der eingangs erwähnten Salzsäure-Reaktion des Thiazons als Umlagerung gedeutet hatten. Auch das Acetamino-phenazthioniumchlorid<sup>1)</sup> verändert sich in verdünnter, neutraler Lösung rasch unter teilweiser Bildung von Leukoverbindung und zeigt dann dieselbe Violettfärbung mit Säure<sup>2)</sup>. Befreit man aber die zersetzte Lösung vorher durch Schütteln mit einem indifferenten Solvens von Leukoverbindung, so bleibt dann auch die violette Farbenreaktion mit Säure aus.

Die violette Lösung des halb-chinoiden Methoxy-perchlorats in Nitrobenzol wird beim starken Verdünnen unter Zerfall in die Komponenten braunrot; setzt man Überchlorsäure zu, so tritt Wiedervereinigung und Violettfärbung ein. Durch Hitze wird dagegen die Dissoziation der Chinhydronsalze kaum vermehrt, *meri*-Oxy-phenazthioniumchlorid läßt sich ohne merkbare Aufhellung der violetten Farbe in Nitrobenzol-Lösung kochen.

Die früher schon beobachtete geringere Hydrolyse der violetten Salze gegenüber den braunen, sowie ihre größere Beständigkeit gegen Reduktionsmittel wird jetzt sehr begreiflich. Etwas auffällig ist jedoch die Beobachtung, daß Jodkalium die stark salzsaure, braune Lösung des Oxy-phenazthioniumchlorids nicht reduziert, sondern aus ihr braunes Jodid abscheidet. Oxy-thiodiphenylamin, das als Komponente in den ganz luftbeständigen Chinhydronsalzen enthalten ist, ist für sich sehr luftempfindlich, ganz besonders in alkalischer Lösung. Durch Einleiten von Luft in seine stark salzsauren Lösungen wird es aber kaum weiter als zum halb-chinoiden Salz oxydiert (die erhaltenen Werte liegen zwischen 55 und 65 % d. Th., ber. auf *holo*-chinoides Salz). In der *meri*-chinoiden Komplexverbindung ist also Oxy-thiodiphenylamin luftbeständig, ähnlich wie dies auch bei der Komplexbildung anorganischer, luftempfindlicher Verbindungen ( $\text{FeCl}_2$ ) beobachtet wird.

<sup>1)</sup> Kehrman, B. 39, 914 [1906]. Die neutrale, wäßrige Lösung gibt an Äther reichlich Base ab, so daß in dieser Hinsicht zwischen dem Acetamino- und Anilino-Körper ein scharfer Unterschied nicht besteht.

<sup>2)</sup> Aus diesem Grund wurde dieses Salz ohne Säurezusatz photographiert. Die für das Maximum bei  $460 \mu\mu$  erhaltene Konstante ist infolge beginnender Zersetzung der Lösung etwas zu niedrig.

In optischer Beziehung sind die violetten Chinhydransalze dadurch interessant, daß das scharfe, symmetrisch gebaute Absorptionsband im Violett, das alle *holo*-chinoiden Phenazthioniumsalze zeigen, bei ihnen fast verschwunden ist, während das unsymmetrisch gebaute Nebenband im Orange, das bei den *holo*-chinoiden Salzen eine untergeordnete Rolle spielt, hier ganz bedeutend verstärkt erscheint (vergl. hierzu die Kurven 2 und 3 bezw. 4 und 5<sup>1)</sup> auf Taf. II). Dieses Nebenband wird auch verstärkt, wenn das Molekül der einfachen Phenazthioniumsalze eine auxochrome Gruppe eintritt, ohne daß aber in diesem Fall das Hauptband verschwindet (vergl. die Kurven 4, 2 und 6).

#### Grünlich-orange Salzreihe.

Es existiert noch eine andre Reihe von Chinhydransalzen der Thiazinreihe, die von grünlich-oranger Farbe ist. Wie schon früher erwähnt, ist die grünlich-orange Farbe, die Kehrman bei mehreren Phenazthioniumsalzen, z. B. beim Eisenchlorür-Doppelsalz des Phenazthioniumchlorids beobachtet hat, nicht den *holo*-chinoiden Salzen eigen, sondern teilchinoiden Salzen, wie aus der Titration der salzsauren Lösung des Phenazthioniumchlorids hervorgeht. Diese zeigt, ein den violetten Chinhydransalzen äußerst ähnliches Absorptionsspektrum (ebenfalls ein scharfes Band bei  $\lambda 515-25 \mu\mu$ ), so daß die beiden Salzreihen in einer sehr nahen Beziehung zu einander stehen müssen.

Da Hr. Kehrman mit einer Nacharbeitung seiner älteren Versuche über Phenazthioniumsalze beschäftigt ist, haben wir das von ihm früher beschriebene Eisenchlorür-Doppelsalz nicht weiter untersucht, sondern stellen in Ergänzung unserer früheren Angaben nur noch Folgendes fest: Die nach Kehrman's Vorschrift dargestellten Präparate entsprachen in ihren Eigenschaften immer ungefähr der von diesem Autor gegebenen Beschreibung, schwankten aber in Bezug auf Löslichkeit und Oxydationswert. Die leichtestlöslichen Präparate zeigen die charakteristischen, von uns festgestellten Eigenschaften der nichtsubstituierten *holo*-chinoiden Phenazthioniumsalze: 1. sie lösen sich in gekühltem, destilliertem Wasser sehr leicht mit im ersten Augenblick rein brauner Farbe auf, alsbald tritt Fällung ein, wie schon Kehrman angibt; 2. die braune Lösung, auf Filtrierpapier gegossen, färbt dieses tiefgrün. Wenn man die verdünnt salzsaure, grünlich-orange Lösung solcher Präparate mit Titantrichlorid und Flußsäure titriert, erhält man unter Zugrundelegung der Kehrman'schen Formel Werte, die ungefähr  $\frac{2}{3}$  des für *holo*-chinoides Salz berechneten Oxydationswerts ergeben, nicht aber  $\frac{1}{3}$ , wie früher bei einem andren Präparat beobachtet wurde; wenn man aber das feste

<sup>1)</sup> Daß hier das frühere Hauptband nicht so vollständig wie bei 3 verschwunden ist, rührt wohl von der Komponentendissoziation in der nur schwach sauren, wäßrigen Lösung her.

Salz unter Luftausschluß in überschüssige Titantrichlorid-Lösung einträgt und mit Ferrisulfat oder Indigo-sulfosäure zurücktitriert, so erhält man noch höhere Werte, so daß das Vorliegen von *holo*-chinoidem Salz wahrscheinlich wird.

Genau dieselbe Lösungsfarbe wie das Phenazthioniumchlorid in Salzsäure (ebenfalls ein scharfes Absorptionsband bei  $\lambda$  515—25  $\mu$ ) zeigt die ursprünglich grüne Lösung des Thiazim-chlorhydrats in rauchender Salzsäure nach längerem Stehen oder sofort auf Zusatz eines Reduktionsmittels. Hier liegt ebenfalls im Gegensatz zu unserer früheren Auffassung kein *holo*- sondern ein *meri*-chinoides, mehrsäuriges Salz der *ortho*-Reihe vor. Die grünen *holo*-chinoiden, mehrsäurigen Salze des Thiazim-chlorhydrats, Thionins und Methylenblaus zeigen ähnlich wie das einsäurige Thiazim-chlorhydrat zwei Absorptionsgebiete, sowohl das rote wie das violette Ende des Spektrums ist ausgelöscht, ein scharfes Band im sichtbaren Violett, wie es die *o*-chinoiden Phenazthioniumsalze durchweg zeigen, ist nicht zu bemerken. Deshalb halten wir diese Salze nach wie vor für vorwiegend *p*-chinoid, ein geringer Bruchteil mag ja vielleicht in *o*-chinoider Form vorhanden sein. Durch Zusatz einer genügenden Menge von Leukoverbindung wird dann alles grüne *p*-chinoide Salz in *meri-o*-chinoides, grünlich-oranges Salz verwandelt. Eine zeitlich verfolgbare Umlagerung von *p*-chinoiden in *o*-chinoide Salze durch Säure findet also nicht statt, infolgedessen ist auch eine katalytische Beeinflussung dieser Reaktion durch Spuren von Leukoverbindung ausgeschlossen.

#### Analytisches.

##### 1. *holo*-chinoides Oxy-phenazthioniumperchlorat.

Darstellung. 0.2 g Thiazon werden in 4 ccm Eisessig heiß gelöst, hierauf wird abgekühlt und unter Umschütteln langsam mit 10 ccm 20-prozentiger Überchlorsäure versetzt. Beim Einstellen in Eis scheidet sich ein auch in der Durchsicht braunes Salz in Büscheln spindelförmiger Krystalle aus. Das Perchlorat wird nach einigem Stehen scharf abgesaugt und mit ca. 5-prozentiger Überchlorsäure gewaschen. Da das Salz von reinem Wasser sehr leicht hydrolysiert wird, ist es unmöglich, die geringen Mengen anhaftender Überchlorsäure ganz auszuwaschen. Dagegen gelingt dies durch mehrmaliges Verreiben des getrockneten Salzes mit Benzol, dem man etwas Chloroform zugesetzt hat. Analyse und Titration ergaben, daß wasserfreies *holo*-chinoides Salz vorliegt.

0.1303 g Sbst.: 0.2199 g CO<sub>2</sub>. 0.0328 g H<sub>2</sub>O. — 0.2250 g Sbst.: 0.1000 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>NSO<sub>5</sub>Cl. Ber. C 45.92, H 2.57, Cl 11.31.

Gef. » 46.03, » 2.82, » 10.99.

Zur Titration wurde das Salz unter Einleiten von luftfreier Kohlensäure in Eisessig heiß gelöst, nach dem Erkalten mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Flußsäure versetzt und mit Titantrichlorid bis zur Entfärbung titriert.

0.0710 bzw. 0.0890 g Sbst. verbr. 10.0 bzw. 12.5 ccm einer  $\left(\frac{4.717}{100}\right)$ -n.)

Titantrichlorid-Lösung. Ber. 9.59 bzw. 12.03 ccm.

Das Salz löst sich in Alkohol oder Aceton leicht mit braunroter Farbe, in Eisessig ziemlich schwer.

### 2. *meri*-chinoides Oxy-phenazthioniumperchlorat.

Darstellung. 0.1 g Thiazon, in 7 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm 20-prozentiger Überchlorsäure versetzt, werden mit 0.03 g Hydrochinon ( $\frac{1}{2}$  Mol.), gelöst in 1 ccm Eisessig, reduziert. Bei Zugabe von weiteren 6 ccm Überchlorsäure und Einstellen in Eiswasser kristallisiert das halbchinoide Salz in sternförmig angeordneten violetten Nadeln mit schwarzem Metallglanz. Die Entfernung anhaftender Überchlorsäure geschieht ebenso wie oben.

Das Salz enthält lufttrocken ein Molekül Krystallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure nicht vollständig zu entfernen war. Deshalb wurde es wieder an die Luft gebracht und luftkonstant analysiert. Zwei verschiedene Präparate gaben folgende Werte:

0.1482 bzw. 0.1332 g Sbst.: 0.2416 bzw. 0.2198 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 bzw. 0.0397 g H<sub>2</sub>O. — 0.1725 g Sbst.: 0.0770 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NSO, 2H<sub>2</sub>ClO., H<sub>2</sub>O. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NSO (Formel siehe oben).

Ber. C 44.49, H 3.12, Cl 10.69.

Gef. » 44.50, 45.00, » 3.30, 3.33, » 11.04.

Titrationen. Die Auflösung des Salzes in vorher von Luft befreitem Eisessig erfolgte wie oben.

0.0784 bzw. 0.1117 bzw. 0.0993 g Sbst. verbrauchten 5.60 bzw. 7.50 bzw. 6.70 ccm einer Titantrichlorid-Lösung. Ber. 5.1 bzw. 7.44 bzw. 6.32 ccm. Die Konzentration der Titanlösung war beim ersten Versuch  $\frac{4.717}{100}$ -normal, bei den beiden folgenden  $\frac{4.637}{100}$ -normal.

Das Salz löst sich in Benzol nicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aceton sehr leicht mit braunroter Farbe, in Nitrobenzol spielend mit violetter Farbe.

### 3. *meri*-chinoides Methoxy-phenazthioniumperchlorat.

Wir haben diese Verbindung bereits früher beschrieben<sup>1)</sup> und als *holo*-chinoides Salz aufgefaßt. Die Darstellung wurde etwas abgeändert: 0.2 g Methoxy-thiodiphenylamin werden in 40 ccm Eisessig

<sup>1)</sup> a. a. O.

gelöst und kalt mit 0.05 g Chinon in 2 ccm Eisessig versetzt. Auf Zusatz von 2 ccm 20-prozentiger Überchlorsäure fallen aus der tiefviolett gefärbten Flüssigkeit sofort feine Nadelchen aus, die in der Durchsicht violettbraun, in der Aufsicht violett erscheinen.

0.1408 g Sbst.: 0.2360 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.1244 g bezw. 0.1124 g Sbst.: 0.0544 g bezw. 0.0498 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>ONSO<sub>4</sub>Cl, HO<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>O, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONS.

Ber. C 46.20, H 3.58, Cl 10.50.

Gef. » 45.71, » 3.79, » 10.82, 10.96.

Titration. Die Auflösung der Substanz erfolgte wie oben.

0.0942 g bezw. 0.1959 g Sbst. verbrauchten 5.55 bezw. 10.9 ccm einer  $\frac{4.673}{100}$ -n. Titantrichlorid-Lösung. Ber. 5.97 bezw. 12.4 ccm.

#### 4. Titrationsen von Thiazon in Salzsäure.

Auf die Reindarstellung des *holo-* oder *meri-*chinoiden Oxyphenazthioniumchlorids wurde verzichtet, nachdem erkannt war, daß alle, auch die nach den früheren Methoden erhaltenen Präparate wechselnde Mengen Chlor im Kern enthalten. Dies wurde durch Chlorbestimmungen nach Carius ermittelt, während die früheren Bestimmungen wie die Perchlorat-Analysen durch Schmelzen mit Soda ausgeführt waren und Zahlen geliefert hatten, die auf nicht chloriertes Chlorid stimmen (früher 14.22, 13.93, jetzt im Mittel 16 % Cl, während sich für [Thiazon + 2 HCl + Chlor-oxy-thiodiphenylamin + H<sub>2</sub>O] 19.21 % Cl berechnen).

Wir haben die Lösungen von Thiazon in Salzsäure mit Titantrichlorid unter Zusatz von Flußsäure titriert und gefunden, daß sich Oxyphenazthioniumchlorid in Salzsäure äußerst rasch verändert<sup>1)</sup>. Obwohl die Auflösung des Thiazons in der Säure durch Schütteln mit Glasperlen in einer Stopfenflasche möglichst beschleunigt wurde, waren doch selbst bei den besten Versuchen (nach 5—10 Minuten) schon 5 % des Salzes reduziert:

0.0362 g Sbst. in 300 ccm Salzsäure (25-proz.) verbrauchten 7.95 (statt 8.31) ccm einer  $\frac{4.088}{100}$ -n. TiCl<sub>3</sub>-Lösung entsprechend 95.66 % der Theorie.

0.0826 g Sbst. in 300 ccm Salzsäure (22-proz.) verbrauchten 27.35 (statt 28.95) ccm einer  $\frac{2.68}{100}$ -n. TiCl<sub>3</sub>-Lösung entsprechend 94.55 % der Theorie.

Der Rückgang des Titrationswertes mit der Zeit, an dem die Selbstzersetzung des Salzes verfolgbar ist, wird aus folgender Beobachtungsreihe deutlich:

<sup>1)</sup> Zwei Titrationsen unseres in Eisessig gelösten Thiazons ergaben einen Verbrauch von 99 % der Theorie an Reduktionsmittel.

0.2127 g Subst. wurden wie früher bei der optischen Verfolgung der Farbenänderung (a. a. O. S. 2316) in 400 ccm 25-prozentiger Salzsäure gelöst, mit 400 ccm 37-prozentiger Salzsäure verdünnt und mit Mischsäure (1:1;  $s = 1.15$ ) zum Liter aufgefüllt. Dann wurden zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben mit  $\frac{2.56}{100}$ -n. Titantrichlorid-Lösung titriert:

a) Nach 10 Minuten verbrauchten 500 ccm davon 37.2 ccm  $\text{TiCl}_3$  entsprechend 95.47 % der Theorie. In der Lösung, die photographiert wurde (Tafel II, Kurve 2, S. 1498), sind also bereits ca. 10 % Chinhydrionsalz enthalten.

b) Nach 45 Minuten verbrauchten 250 ccm 16.9 ccm (86.76 % der Theorie)  $\text{TiCl}_3$ .

c) Die letzten 250 ccm wurden mit Salzsäure ( $s = 1.15$ ) auf 500 ccm verdünnt, da sonst Chinhydrionsalz auskristallisiert wäre, und verbrauchten nach 24 Stunden 10.1 ccm (51.85 % der Theorie)  $\text{TiCl}_3$ .

d) 0.0613 g Subst. wurden in 125 ccm 25-prozentiger Salzsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen 37-prozentiger Säure verdünnt und nach 48 Stunden titriert. Verbrauch 11.1 ccm (49.38 % der Theorie)  $\text{TiCl}_3$ .

Die optische Verfolgung der Farbänderung hatte ergeben, daß bereits nach 8 Stunden die Lösung praktisch farbkonstant wird, und daß es sich um eine monomolekulare Reaktion handelt. Tatsächlich handelt es sich um zwei Reaktionen: 1. die monomolekulare Umwandlung des Oxy-phenazthioniumchlorids in Chlor-oxy-thiodiphenylamin, deren Geschwindigkeit gemessen wurde; 2. die unmeßbar rasch verlaufende Chinhydron-Bildung aus dieser neuen Leukoverbindung und unzersetztem Oxy-phenazthioniumchlorid. Die früher unter Voraussetzung des umkehrbaren, monomolekularen Reaktionsverlaufes berechneten Konstanten und Konzentrationen (a. a. O. S. 2317) verlieren somit ihre Gültigkeit auch deshalb, weil bereits die Anfangslösung (siehe Versuch a) nicht mehr ganz einheitlich war.

## 218. G. Rohde und St. Meißner: Über die Anlagerung von Brom an Cinchotoxin.

[Aus dem Organisch-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule zu München.]  
(Eingegangen am 24. April 1914.)

Die Anlagerung von Brom an Cinchotoxin hat schon vor längerer Zeit R. König<sup>1)</sup> und R. Bartz<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Sie läßt sich befriedigend in folgender Weise durchführen:

<sup>1)</sup> Dissertation, München, Techn. Hochschule, 1901, S. 34 u. ff.

<sup>2)</sup> Dissertation, München, Techn. Hochschule, 1909.