

Salzsäure erhalten werden. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, stellt es farblose Prismen dar.

0.3500 g Sbst.: 0.1730 g AgCl.

$C_{15}H_{16}O_3NCl$. Ber. Cl 12.1. Gef. Cl 12.2.

Bei langsamem Erhitzen findet Gasentwicklung, gegen 230° lebhaftere Zersetzung statt. Platindoppelsalz scheint nicht gebildet zu werden, vielmehr wurde lediglich das salzsaure Salz zurückerhalten.

Obige Versuche sollen auf weitere Phenole ausgedehnt werden. Ferner haben Versuche ergeben, daß auch in andren Fällen die Dimethylanilin-Gruppe durch Phenol-Reste ersetzt werden kann.

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Scholl für die gütige Aufnahme in sein Laboratorium auch an dieser Stelle tiefgefühlten Dank zu sagen.

Graz, Chem. Laboratorium der Universität, Juni 1914.

303. F. Kehrman: Einige Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der in den Tabellen der III. Mitteilung von Kehrman, Havas und Grandmougin¹⁾ angeführten Verbindungen.

(Eingegangen am 17. Juni 1914.)

1. Über die Salze des Phenazthioniums.

Die Neubearbeitung der einfachsten Phenazthionium-Verbindungen hat kurz nach Abfassung der in der Überschrift zitierten Mitteilung zur Auffindung unerwarteter Tatsachen geführt. Da deren Untersuchung, welche ich gemeinsam mit Hrn. Diserens durchführe, noch nicht abgeschlossen ist, so soll darüber später berichtet werden.

2. Über 1-Amino-phenazthionium.

Zur Darstellung der grünen Lösung wurde mit Schwefelsäure deutlich angesäuertes Eiswasser benutzt; die orangefarbene Lösung erhielt man durch Eintragen des Chlorids unter Eiskühlung in reine, konzentrierte Schwefelsäure, Abblasen der entwickelten Salzsäure-Dämpfe und vorsichtiges Verdünnen mit Eis. So dargestellt nimmt die orangefarbene Lösung auf Zusatz von viel Eiswasser wieder die ursprüngliche grüne Farbe an.

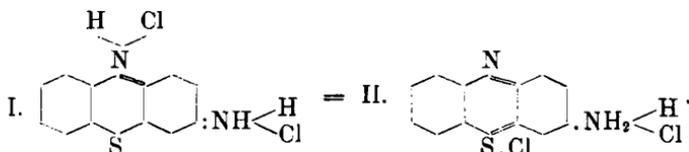
¹⁾ B. 47, 1881 [1914].

3. Über 3-Amino-phenazthionium.

Es wurde mit Rücksicht auf die reduzierende Wirkung der Salzsäure das Sulfat angewendet. Um es darzustellen, löst man reines Chlorid in kaltem Wasser, überschichtet mit Äther, versetzt mit ziemlich viel Natriumcarbonat-Lösung, schüttelt wiederholt mit Äther, welcher die Imidbase mit oranger Farbe aufnimmt, während eventuell beigemengte Spuren von Lauthschem Violett völlig als Carbonat im Wasser bleiben, und fällt schließlich die abgetrennte Lösung der Imidbase durch tropfenweisen Zusatz von sehr verdünnter, ätherischer Schwefelsäure. Man saugt ab, wäscht mit Äther und trocknet auf dem Tonteller.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf 3-Amino-phenazthionium (unter Beteiligung von Isac Francez).

Pummerer und Gaßner¹⁾ haben beobachtet, daß sich die anfangs rein grüne Lösung des 3-Amino-phenazthioniums in konzentrierter Salzsäure langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen rot färbt. Ihre Untersuchung dieses Vorganges führt diese Forscher zu der Auffassung, daß die Farbänderung durch eine Umlagerung des grünen, nach ihrer Ansicht *para*-chinoiden Thiazindichlorhydrats (Formel I) in das braunrote, *ortho*-chinoide Amino-phenazthioniumchlorid-chlorhydrat bedingt sei (Formel II):



Eine analoge Veränderung durch konzentrierte Salzsäure beobachteten sie beim Chlorhydrat des Phenazthions, welches sich in das Chlorid des 3-Oxy-phenazthioniums verwandelt.

Nach Lektüre der zitierten Mitteilung stellte der eine von uns durch einige Reagensglas-Versuche fest, daß diese Vorgänge anders interpretiert werden müssen. Eine einfache Umlagerung erschien sofort ausgeschlossen, weil mit konzentrierter Schwefelsäure die Reaktion auch beim Erwärmen völlig ausblieb. Andererseits ist bekannt, daß chinoiden Substanzen durch Salzsäure reduziert werden können, und in der Tat beobachteten Pummerer und Gaßner ihre vermeintliche Umlagerung nur bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Salzsäure, Zinnchlorür, Hydrochinon usw. Die Feststellung, daß eine mit Salzsäure erwärmte Lösung des 3-Amino-phenazthioniums nach dem

¹⁾ B. 46, 2310 [1913].

Verdünnen mit Wasser bedeutende Mengen Eisenchlorid reduzierte, bestätigte alsbald die Annahme einer mit Chinhydron-Bildung verbundenen teilweisen Reduktion.

Infolge einer Bemerkung des einen von uns, daß ihre Interpretation des Vorganges nicht richtig sei, haben die genannten Forscher ihre Angaben nunmehr revidiert und in Übereinstimmung mit der Ansicht des einen von uns einwandfrei festgestellt¹⁾, daß es sich in der Tat um eine Reduktionswirkung der Salzsäure handelt. Da jedoch die Genannten das dabei entstehende Kernchlorid-Derivat des 3-Aminophenazthioniums nicht in reinem Zustande isoliert zu haben scheinen, so hat Hr. I. Francez diese Lücke ausgefüllt.

Erwärmt man die rot gewordene Lösung des 3-Amino-phenazthioniums in konzentrierter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade, so entfärbt sie sich schließlich fast völlig unter Ausscheidung eines hellgrauen, krystallinischen Niederschlages von Amino-chlorthiodiphenylamin-Chlorhydrat. Dieses wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst, mit Eisenchloridlösung in geringem Überschuß oxydiert und die violettrote Lösung des Farbstoffes mit festem Kochsalz ausgesalzen.

Zur Bestimmung des Kernchlors wurde das Chlorid durch wiederholtes Aussalzen des Chlorids mit Natriumnitrat in das Nitrat verwandelt. Dieses bildet in kaltem Wasser mäßig, in heißem Wasser leicht lösliche, violettrote Nadelchen, deren Lösung etwas rotstichiger als diejenige des chlorfreien Körpers ist. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet und das Chlor durch Glühen mit Kalk bestimmt.

$C_{12}H_8N_3SO_3Cl$. Ber. Cl 11.47. Gef. Cl 12.00.

Durch bloßes Versetzen der wäßrigen Lösung des Nitrats mit Silbernitrat ist kein Chlor nachweisbar; es muß daher im Kern²⁾ haften.

4. Die übrigen Azthionium-Salze wurden entweder in Wasser oder in kalter, konzentrierter, reiner Schwefelsäure gelöst und nachher mit Eiswasser entsprechend verdünnt.

5. Phenazoxonium- und Dimethyl-phenazoxonium-Sulfate erhält man durch kurzes Erwärmen der betr. Azoxine³⁾ mit etwas reiner, konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglas unter Schütteln, bis die anfangs blauviolette Farbe in ein konstantes Rotviolett (Phenazoxin) resp. die anfangs blaue Farbe in konstantes Blauviolett (Dimethyl-phenazoxin) übergegangen ist. Die zuerst auftretenden Farben rühren von partieller Oxydation zu Chinhydronen her. Man braucht

¹⁾ B. 47, 1500 [1914].

²⁾ wahrscheinlich im chinoiden Kern in *ortho* zur Aminogruppe.

³⁾ A. 322, 9 [1902].

hierbei kurzes Erhitzen auf 100° nicht zu fürchten. Schließlich verdünnt man entsprechend mit Eiswasser.

6. Das Sulfat des 3-Amino-phenazoxoniums wurde genau wie das analoge Thioniumsalz aus der ätherischen Lösung der Base (sie ist citronengelb gefärbt) mit ätherischer Schwefelsäure gefällt. Es bildet ein gelblichrotes, in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Die übrigen Oxoniumsalze wurden ebenfalls wie die entsprechenden Thionium-Verbindungen behandelt.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität, 9. Mai 1914.

304. J. Grabowski und L. Marchlewski: Synthese des Hämopyrrols I.

[Vorläufige Mitteilung].

(Eingegangen am 20. Juni 1914.)

Mit »Hämopyrrol I« bezeichnete im Jahre 1908 der eine von uns¹⁾ denjenigen Bestandteil des Rohhämopyrrols von Nencki und Zaleski, welcher mit Diazoniumsalzen einen rot gefärbten Azofarbstoff liefert. Im Jahre 1912 zeigten wir, daß dieser Rohhämopyrrol-Bestandteil nur β, β' -Methyl-äthyl-pyrrol sein kann. Der Beweis beruhte auf einem Vergleich des genannten Azofarbstoffs mit Azofarbstoffen, welche aus synthetischen β, β' -Dialkyl-pyrrolen gewonnen wurden²⁾. Ungefähr gleichzeitig isolierten Piloty und Stock³⁾ aus dem Roh Hämopyrrol durch fraktionierte Destillation ebenfalls Methyl-äthyl-pyrrol. Damit wurde bewiesen, daß die »Lösung der Hämopyrrolfrage« Fischer und Bartholomäus⁴⁾ nicht gelungen war. Sie übersahen das β, β' -Dialkyl-pyrrol-Derivat.

Die Synthese des β, β' -Methyl-äthyl-pyrrols gelang uns bis jetzt nur durch die pyrogene Reduktion des Methyl-äthyl-maleinimids. Weitere Reduktionsverfahren, über welche ausführlich an andrem Orte berichtet werden soll, verblieben erfolglos. Die Reduktion des Methyl-äthyl-maleinimids wurde unter den folgenden Bedingungen ausgeführt. 3 g Calciumoxyd-hydrat wurden mit 30 g Zinkstaub vermengt in eine kleine tubulierte Retorte gebracht und mit einer dünnen Schicht reinen Zinkstaubes bedeckt. Hierauf kam eine Mischung von 1 g Imid, welches mit 50 g Zinkstaub verrieben war. Der Hals der Retorte stand vermittels eines Luftkühlers mit einem mit Wasser be-

¹⁾ Bio. Z. **10**, 435 [1908]. ²⁾ H. **81**, 86 [1912]. ³⁾ A. **392**, 215 [1912].

⁴⁾ B. **45**, 1979 [1912].