

Die Arbeit wurde im Sommersemester 1914 ausgeführt und durch die Kriegereignisse unterbrochen. Sie soll später fortgesetzt und auch auf die Darstellung aliphatischer sekundärer Phosphinsäuren ausgedehnt werden.

41. F. Kehrman und Louis Diserens: Zur Kenntnis der Phenazthionium-Salze.

(Eingegangen am 10. Februar 1915.)

Zwischen den älteren Beobachtungen einerseits¹⁾ und den neueren von Pummerer und Gaßner²⁾ andererseits, welche sich auf die einfachsten Phenazthionium-Salze beziehen, bestanden bisher noch einige Widersprüche.

Es ist gelungen, sie jetzt völlig zu beseitigen. Wir teilen nachstehend unsere letzten Erfahrungen mit.

I. Einwirkung von Brom auf Thio-diphenylamin.

Während sich bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel wegen dessen schnell verändernder Wirkung auf das primär gebildete Produkt einheitliche Resultate nicht erhalten lassen, gelingt dieses leicht, wenn man Äther oder Eisessig verwendet. Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß die Angaben³⁾ über die Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel auf einem damals beim Niederschreiben leider untergelaufenen Versehen beruhen müssen. Es wurde schon damals immer Äther verwandt, und die ältesten Beobachtungen über Phenazthioniumbromid beziehen sich bestimmt auf ein in diesem Lösungsmittel hergestelltes Präparat.

Unter Einhaltung der im experimentellen Teil mitgeteilten Versuchsbedingungen erhält man ohne Schwierigkeit ein völlig homogenes und konstant zusammengesetztes dunkelolivgrünes Bromid von den früher beschriebenen Eigenschaften. Da es durch Bisulfit-Lauge glatt in gleiche Moleküle Thiodiphenylamin und Bromwasserstoff zerfällt, so enthält es kein Brom im Kern. Der Körper wurde dementsprechend bis vor kurzem als das normale *holo-chinoide* Bromid angesehen. Seine nochmalige Untersuchung, welche sich auf die inzwischen mit dem Thiodiphenylamin-sulfoxyd gemachten Erfahrungen⁴⁾

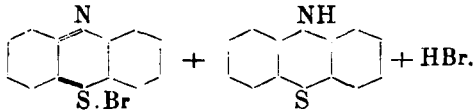
¹⁾ B. 34, 4170 [1901]; A. 322, 34 [1902].

²⁾ B. 46, 2310 [1913]; 47, 1494 [1914].

³⁾ l. c. 4172.

⁴⁾ B. 47, 2976 [1914].

stützen konnte, hat hingegen bewiesen, daß ein halbchinoides Salz vorliegt. Es löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit der charakteristischen Farbe des halbchinoiden Sulfats und gibt dessen Spektrum. Das olivgrüne Bromid ist als eine Verbindung von ein Molekül Phenazthioniumbromid mit einem Molekül Thiodiphenylamin und einem Molekül Bromwasserstoff anzusehen, entsprechend der Formel¹⁾:



Versetzt man eine ätherische Lösung von Thiodiphenylamin rasch unter Umschütteln mit einer nicht zu verdünnten ätherischen Brom-Lösung im Überschuß, so verwandelt sich das zuerst ausgefallene grüne Bromid schnell in einen lebhaft braunroten krystallinischen Niederschlag, welcher jedoch ebenfalls nicht die normale *holo*-chinoide Verbindung ist, wie wir zunächst glaubten, sondern ein Perbromid derselben von der Zusammensetzung:



Auch mit Hilfe von Eisessig läßt sich diese Verbindung leicht darstellen, sie zerfällt durch Bisulfit in 1 Molekül Thiodiphenylamin und 3 Moleküle Bromwasserstoff, enthält demnach ebenfalls kein Brom im Kern.

Beide Bromide verwandeln sich während des Aufbewahrens langsam in kernbromiertes Produkt, indem der Gehalt an durch Bisulfit abtrennbarem Brom entsprechend sinkt.

Pummerer und Gaßner haben durch Einwirkung von Brom auf Thiodiphenylamin in alkoholischer Lösung bei -15° ein braunrotes Bromid erhalten, in welchem sie auf 1 Molekül Thiodiphenylamin zwei Atome Brom fanden. Sie fassen, den Körper als eine molekulare Verbindung von 1 Molekül *holo*-chinoidem Bromid mit ein Molekül Bromwasserstoff auf, geben aber ausdrücklich an, daß er neutrale Reaktion zeige.

Letztere Angabe weist darauf hin, daß die Substanz eher ein Gemisch oder eine Verbindung von *holo*-chinoidem oder vielleicht auch teilchinoidem Bromid mit dem Perbromid gewesen ist. Da den genannten Autoren die Existenz dieses Perbromids entgangen ist, so war dieser Schluß für sie nicht naheliegend.

¹⁾ Die Elementaranalyse konnte hier keine Entscheidung bringen.

Wir haben uns überzeugt, daß es auch bei -15° schwierig ist, wenn nicht unmöglich, ein konstant zusammengesetztes Produkt in alkoholischer Lösung zu erhalten.

Einwirkung von Jod auf Thio-diphenylamin.

Pummerer und Gaßner erhielten in Chloroform-Lösung ein dunkelbraunes Jodid, welches sie für eine Verbindung von 1 Molekül *holo*-chinoidem Jodid mit 1 Mol. Jod-Wasserstoff ansehen. Unserer Auffassung nach ist der Körper ein teilchinoides Perjodid von der Formel 1 Trijodid + Thiodiphenylamin + Jodwasserstoff. Es ist wegen der Reduktionswirkung des Jodwasserstoffs wohl ausgeschlossen, daß ein *holo*-chinoides Produkt in dieser Weise erhalten werden kann. Daß hingegen derartige teilchinoide Perjodide existieren, haben der eine von uns und Danecki¹⁾ in einem anderen Falle direkt beweisen können.

holo-Chinoides Phenazthionium-Perchlorat.

Dieses Salz ist von Pummerer und Gaßner durch Einwirkung von Überchlorsäure auf Thiodiphenylamin-sulfoxyd erhalten worden. Wir können die Angaben dieser Chemiker über seine Eigenschaften bestätigen. Die von uns ausgeführte Elementaranalyse ergab jedoch, daß das Salz, wie die meisten Perchlorate, kein Krystallwasser enthält. Pummerer und Gaßner hatten die Zusammensetzung nur durch Chlor-Bestimmungen kontrolliert, und aus den offenbar etwas zu niedrig ausgefallenen Resultaten auf ein Molekül Wasser geschlossen.

meri-Chinoides Phenazthionium-Perchlorat.

Man erhält dieses Salz, wenn man eine frisch bereitete Lösung des halbchinoiden Sulfats in kalter, verdünnter Schwefelsäure in verdünnte Überchlorsäure hineinfltriert, in Gestalt eines graugrünen krystallinischen Niederschlags, der sich in kaltem Wasser viel schwieriger löst als das *holo*-chinoide Salz und die Zusammensetzung 1 Mol. Phenazthionium-Perchlorat + 1 Mol. Thiodiphenylamin + 1 Mol. HClO_4 besitzt. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit der charakteristischen Farbe der halbchinoiden Phenazthionium-Salze.

Phenazthionium-Pikrate.

Wir haben die beiden von Pummerer und Gaßner beschriebenen Modifikationen, die rotbraune und die grüne, nach deren Angaben erhalten. Was die rotbraune Form betrifft, so hat der eine

¹⁾ B. 47, 283 [1914].

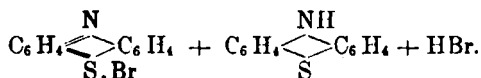
von uns diese früher¹⁾ niemals beobachtet, sondern nur die grüne; diese allerdings in zweierlei Krystallformen, von denen die eine lange, hellgrüne Nadeln, sich sehr leicht in die zweite, kurze dicke Krystallkörner, umwandelt. Die von uns ausgeführte Bestimmung des Gehaltes an Pikrinsäure in der roten und in der grünen Modifikation steht mit der Annahme gleicher Zusammensetzung im Einklang. In beiden kommt ein Molekül Pikrinsäure auf 1 Mol. Thiodiphenylamin. Dennoch sind beide Formen nicht *holo*-chinoid, wie Pummerer und Gaßner glauben, sondern halbchinoid und entsprechen der Formel 1 *holo*-chinoides Pikrat + 1 Thiodiphenylamin + 1 Pikrinsäure. Dagegen erhält man ein *holo*-chinoides Pikrat durch Umsetzung von *holo*-chinoidem Perchlorat mit Ammoniumpikrat.

Wir haben, um absolut sicher zu gehen, auch das Sulfoxyd des Thiodiphenylamins nochmals analysiert und die von den Entdeckern Smiles und Barnett gefundene Zusammensetzung bestätigt gefunden.

Aus dem Sulfoxyd des 3.6-Dimethyl-thiodiphenylamins, welches wir aus diesem und Wasserstoffsulfoxyd darstellten, erhielten wir ohne Schwierigkeit das *holo*-chinoide Perchlorat des 3.6-Dimethyl-phenazthioniums, welches ebenfalls kein Krystallwasser enthält. Durch Natriumcarbonat wird es in das Sulfoxyd zurückverwandelt. Wir stellten schließlich auch das noch fehlende *holo*-chinoide Methoxy-phenazthionium-Perchlorat dar.

Experimenteller Teil.

Halbchinoides Bromid des Phenazthioniums,



Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1 g Thiodiphenylamin in 20–30 ccm Äther läßt man aus einer Bürette unter Rühren eine verdünnte etwa 1–2-prozentige ätherische Brom-Lösung so lange hinzufließen, bis die über dem sich rasch absetzenden, graugrünen, krystallinischen Niederschlag stehende Flüssigkeit auf erneuten Zusatz der Brom Lösung nur mehr eine geringe Ausscheidung ergibt. Man saugt dann sogleich ab, wäscht mit Äther, trocknet zunächst an der Luft und dann im Exsiccator.

Zur Analyse wurde eine beliebige Menge des Niederschlags kalt mit einer frisch bereiteten Lösung von Natriumbisulfit-Lösung verrieben, dann bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digeriert, das ausgeschiedene Thiodiphenylamin abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen, und im Filtrat das Brom

¹⁾ A. 322, 38 [1902].

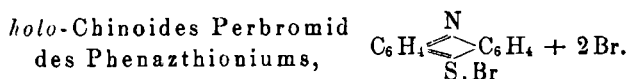
bestimmt. Analyse I, II und III sind mit frisch dargestellten, Analyse IV mit einem 3 Wochen alten Präparat ausgeführt.

I.	Thiodiphenylamin : Brom	= 1 : 0.972,
II.	»	: » = 1 : 0.960,
III.	»	: » = 1 : 1.030,
IV.	»	: » = 1 : 0.81.

Das letzte Resultat zeigt, daß beim Aufbewahren langsam ionisierbares Brom verschwindet, entweder infolge einfacher Dissoziation oder, was wahrscheinlicher, infolge von Substitution im Kerne. Letzteres wird natürlich nach vorstehender Methode nicht gefunden.

Das bei den Analysen I—III erhaltene Thiodiphenylamin zeigte sofort einen nur 2—3° zu niedrigen Schmelzpunkt, erwies sich als frei von Brom und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol chemisch rein.

In kaltem, etwas mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst sich das Salz etwas langsam mit der charakteristischen grünlichen Orangefärbung der halbchinoiden Phenazthionium-Salze. Die gleiche Farbe zeigt die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Obwohl demnach dem Resultate der Analyse zufolge das Verhältnis von Brom zu Thiodiphenylamin = 1 : 1 ist, also dem *holo*-chinoiden Salze entspricht, kann in betreff der teilchinoiden Natur der Verbindung ein Zweifel nicht bestehen bleiben und es ergibt sich dann die vorstehende Formel.



Versetzt man eine bei Zimmertemperatur gesättigte Thiodiphenylamin-Lösung in Äther mit einer ziemlich konzentrierten ätherischen Brom-Lösung in bedeutendem Überschuß, so wird der anfangs olivengrüne Niederschlag rasch hellbraunrot. Sobald diese Farbe konstant ist, saugt man ab und wäscht mit Äther. Man kann dieselbe Substanz auch in Eisessig-Lösung darstellen, indem man z. B. zu einer Lösung von 0.25 g Thiodiphenylamin in 20 ccm Eisessig von Zimmertemperatur rasch unter Umrühren und äußerer Kühlung mit Eis eine ziemlich konzentrierte (etwa 5%) Eisessig-Brom-Lösung so lange hinzufügt, bis der zuerst entstandene Niederschlag schön rot geworden ist und die darüberstehende Flüssigkeit durch gelöstes Brom hellorange gefärbt ist. Man saugt sofort ab und wäscht gründlich mit Äther.

Wie die unter Anwendung von Bisulfit nach weiter oben mitgeteiltem Verfahren ausgeführte Analyse ergab, handelt es sich bei beiden Präparaten um ein Perbromid des Phenazthioniums und zwar um ein Tribromid.

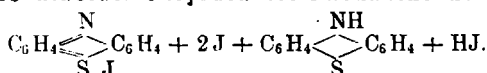
I.	Thiodiphenylamin	: Brom	= 1 : 2.975,
II.	•	: »	= 1 : 3.10 ¹⁾ ,
III.	»	: »	= 1 : 3.16,
IV.	»	: »	= 1 : 2.62.

Analyse I ist mit frisch aus ätherischer, Analyse II und III mit frisch aus Eisessig-Lösung dargestellter Substanz, Analyse IV dagegen mit einem ein paar Tage alten Präparate ausgeführt, welches teilweise zersetzt war.

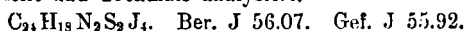
Probe I, II und III lieferten reines Thiodiphenylamin; Kern-Substitution war demnach nicht eingetreten.

Das Tribromid bildet hellbräunlichrote Blättchen, welche bei genügender Größe einen schwachen bläulichen Oberflächenschimmer zeigen. In Wasser löst es sich, wenn frisch dargestellt, ziemlich leicht mit bräunlich blutroter Farbe unter Dissoziation in Brom und *holo*-chinoides Phenazthioniumbromid auf. Diese Lösung riecht deutlich nach Brom, wird aber bald violettrot, indem dieses verschwindet. Hierbei entsteht Phenazthion.

Halbchinoides Perjodid des Phenazthioniums,

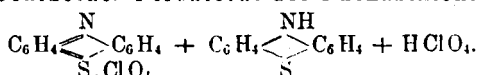


Wir haben diesen Körper, den Pummerer und Gaßner für eine Verbindung von *holo*-chinoidem Jodid mit Jodwasserstoff ansehen, nach ihren Angaben dargestellt und nochmals analysiert.

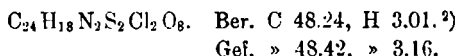


Den Angaben der Autoren über die Eigenschaften haben wir nichts hinzuzufügen.

Halbchinoides Perchlorat des Phenazthioniums,



Das Salz enthält, bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknet, kein Krystallwasser.



holo-Chinoides Perchlorat
des Phenazthioniums,

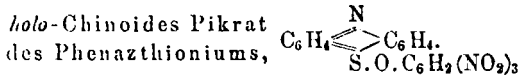
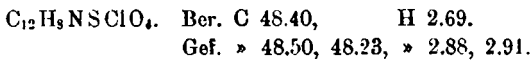


Dargestellt nach Pummerer und Gaßner. Violettbraun glänzende Nadelchen, in viel kaltem Wasser mit gelblich-blutroter Farbe, in kon-

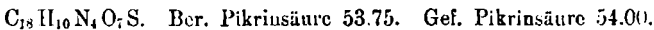
¹⁾ Die Krystalle des Präparates aus Eisessig enthalten offenbar etwas Brom mechanisch adsorbiert.

²⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten Elementaranalysen sind von Hrn. Diserens ausgeführt.

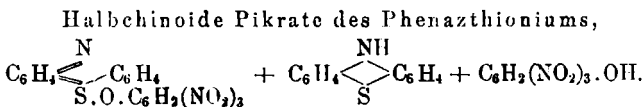
zentrierter Schwefelsäure und starker Überehlorssäure mit gelblichgrüner Farbe löslich. Die verdünnte wäßrige Lösung hält sich bei 0° während kurzer Zeit fast unverändert. Die Analyse ergab jedoch, daß das exsiccator-trockne Salz wasserfrei ist.



0.3—0.4 g frisch dargestelltes, noch feuchtes Perchlorat werden unter heftigem Schütteln in 400 ccm Wasser von 10° aufgelöst, ohne den Eintritt klarer Auflösung zu erwarten, sofort in eine kalt gesättigte, wäßrige Lösung von 1—2 g Ammoniumpikrat durch eine Nutsche mit großer Filterfläche filtriert und mit etwa 100 ccm Wasser nachgewaschen. Auf dem Filter bleibt etwas halbchinoides Pikrat, während sich im Filtrat das *holo*-chinoides Salz ziemlich vollständig in Gestalt schwarzer, etwas violetschimmernder Nadelehen ausscheidet. Diese werden sofort abgesaugt und mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Zur Analyse wurde im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Die Bestimmung der Pikrinsäure als Ammoniumpikrat ergab:



In kaltem Wasser ist das Salz etwas mit gelbroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit der gelblich-grünen Farbe der *holo*-chinoiden Salze löslich.



Wir haben sowohl die längst bekannte grüne, wie auch die von Pummerer und Gaßner entdeckte rotbraune Modifikation dargestellt und in beiden Salzen den Gehalt von Pikrinsäure als Ammoniumpikrat bestimmt.

Ber. für vorstehende Formel.	Pikrinsäure 53.62.
Gef. im grünen Pikrat	» 53.76.
» » braunen »	» 53.81.

Die von Pummerer und Gaßner, sowie die früher von dem einen von uns gefundene Zusammensetzung erscheint somit bestätigt. Aus der Verschiedenheit mit dem vorstehend beschriebenen *holo*-chinoiden Pikrat sowie aus der Tatsache, daß sich das braune wie das grüne Salz in konzentrierter Schwefelsäure mit der grünlich-oranger-Farbe der halbchinoiden Salze lösen, folgt jedoch mit Sicherheit, daß es sich um diese handelt. Wahrscheinlich ist das grüne Salz eine polymere Modifikation des braunen. Eine solche Annahme ist uns sympathischer wie der Glaube an Chromoisomerie.

Halbchinoide Sulfate des Phenazthioniums.

Ein solches wahrscheinlich saures Salz bildet sich sehr einfach, wenn man in gekühlte, reine konzentrierte Schwefelsäure gepulvertes Thiodiphenylamin einträgt, so lange sich dieses noch leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd auflöst und dann die dunkle, stark nach Schwefeldioxyd riechende Lösung in einer Porzellanschale unter einer Glasglocke über Wasser während einiger Tage stehen läßt. Sobald man kein Wachsen der bald sich ausscheidenden, oft zolllangen, mehrere Millimeter dicken, wie Glanzkohle aussehenden Krystalle mehr bemerkt, gießt man die Mutterlauge ab und wäscht die Krystalle durch wiederholtes Dekantieren mit Eiswasser.

In gepulvertem Zustande löst sich dieses Salz in kaltem reinem Wasser ziemlich leicht mit der charakteristischen grünlich-orangefarbenen Farbe auf. Bei Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure ziemlich haltbar, zersetzt sich die Lösung langsam bei Zimmertemperatur, innerhalb einiger Minuten bei Siedehitze, unter Trübung und Rotfärbung, wobei ein Gemisch von Thiodiphenylamin und Phenazthion entsteht. Aus siedendem Eisessig läßt sich das Salz in kleinen Mengen unter Vermeidung zu langen Erhitzens umkrystallisieren. Man erhält so kleine dunkelbraune Körnchen, welche etwas mehr Schwefelsäure enthalten, als dem normalen Sulfat entspricht.

$(C_{12}H_8NS)_2SO_4$. Ber. SO_3 16.26. Gef. SO_3 18.74, 18.72.

Beide Salze sind halbchinoid, wie mit aller Sicherheit aus dem optischen Verhalten zu schließen ist¹⁾. Das

holo-chinoide Sulfat des Phenazthioniums

konnte bisher nur in Lösung erhalten werden. Es entsteht, wie bereits mitgeteilt²⁾, entweder durch Oxydation einer Lösung des halbchinoiden Salzes in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasserstoff-superoxyd, oder durch Auflösen von Thiodiphenylamin-sulfoxyd in derselben Säure. Ein Versuch, es durch vorsichtigen Eiszusatz zu einer solchen Lösung krystallisiert zu erhalten, gelang nicht. Hierzu trägt noch der Umstand bei, daß es durch Wasser sehr leicht hydrolysiert und zum Sulfoxyd umgelagert wird, welches sich alsdann an Stelle des Sulfats ausscheidet.

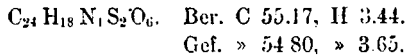
holo-Chinoides Nitrat des Phenazthioniums.

Ein solches entsteht wahrscheinlich als Zwischenprodukt, wenn man nach den Angaben von Bernthsen gepulvertes Thiodiphenylamin zwecks Überführung in die nitrierten Sulfoxyde mit Salpetersäure be-

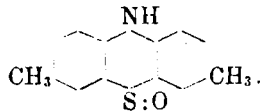
¹⁾ B. 47, 2978 [1914].

²⁾ B. 47, 2978 [1914].

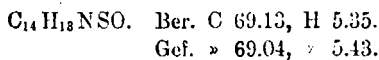
handelt. Die Masse färbt sich hierbei immer zuerst schokoladenbraun, und man kann die Bildung ebensolcher Krystalle beobachten. Diese bleiben jedoch nur ganz kurze Zeit bestehen. Es tritt schnell Aufhellung und Gelbfärbung ein, indem ein Gemisch nitrierter Sulfoxyde resultiert. Versuche, das Nitrat aus Thiodiphenylamiusulfoxyd und von niederen Stickoxyden befreiter Salpetersäure darzustellen, sind daran gescheitert, daß selbst mit relativ verdünnter Salpetersäure schnell Nitrierung eintrat. Ist aber die Säure stark verdünnt, so wirkt sie auf das Sulfoxyd nicht ein. Ein halbchinoides Nitrat läßt sich dagegen in dunkelgrünen Krystallen durch Aussalzen einer kalten, schwach schwefelsauren Lösung des Sulfats mit festem Natriumnitrat erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und der Analyse zufolge nach Trocknen im Exsiccator wasserfrei.



Sulfoxyd des 3.6-Dimethyl-
thiodiphenylamius,



Man erhält den Körper durch Erwärmen einer mit etwas überschüssigem Wasserstoffsperoxyd versetzten alkoholischen Lösung der Stammsubstanz bis beinahe zum Sieden, wobei er sich schon in der Hitze in Gestalt gelblichweißer langer Nadeln größtenteils ausscheidet. Sobald nach einigen Stunden eine Zunahme der Krystall-Ausscheidung nicht mehr bemerkbar ist, kühlt man ab, saugt ab und wäscht mit Alkohol. Zur Analyse wurde eine Probe einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann unter Zersetzung bei ungefähr 259°. Bei 110° getrocknet.



In Wasser unlöslich, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wird durch starke Säuren in Salze des 3.6-Dimethylphenazthioniums umgewandelt.

holo-Chinoides Perchlorat des
3.6-Dimethylphenazthioniums,



Dessen Darstellung bereitet keinerlei Schwierigkeiten, wenn man das Sulfoxyd in der eben nötigen Menge kalter Überchlorsäure von 70% löst und die in dicker Schicht graugrünliche, in dünner rosa-

farbene Lösung vorsichtig mit Eis versetzt. Es scheidet sich so in braunroten glänzenden Nadelchen sehr vollständig aus, wird abgesaugt und mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Die Analyse des bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrockneten Salzes ergab, daß es, wie das niedere Homologe, kein Krystallwasser enthält.

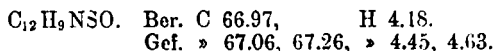


In kaltem Wasser ist es schwierig mit gelblich-blutroter Farbe löslich. Beim Stehen trübt sich diese Lösung langsam unter Ausscheidung des Sulfoxyds. Natriumcarbonat und Acetat beschleunigen diese Umwandlung sehr erheblich.

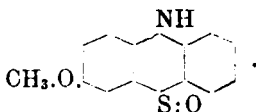
Die Chloride des Dimethyl-phenazthioniums sind früher¹⁾ beschrieben, ergänzend ist dazu noch zu bemerken, daß das damals durch Umkrystallisieren des *holo*-chinoiden Salzes erhaltene und analysierte Präparat das halb-chinoide Chlorid²⁾ gewesen ist. Wir haben festgestellt, daß diese Umwandlung immer erfolgt, wenn man den Versuch macht, das *holo*-chinoide Chlorid aus salzsaurem Wasser umzukrystallisieren. Das gleiche Verhalten zeigen die Sulfate³⁾.

Sulfoxyd des Thio-diphenylamins.

Einige Verbrennungen dieses bei 100° getrockneten Körpers bestätigten die früher gefundene Zusammensetzung.



Sulfoxyd des 3-Methoxy-
thiodiphenylamins,



Man erhält es durch längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur einer in der Wärme gesättigten alkoholischen Lösung von reinem Methoxy-thiodiphenylamin⁴⁾ nach Zusatz der nötigen Menge 30-proz. Wasserstoffsulfoxyds. Die zunächst ausgeschiedenen glänzenden Blättchen des Ausgangsmaterials verschwinden langsam, indem der neue Körper auszukrystallisieren beginnt. Nach 3—4 Tagen vervollständigt man dessen Ausscheidung durch Wasserzusatz, saugt ab und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Man erhält so fast weiße, meistens durch Spuren von Phenazthion rosa gefärbte Körnchen, welche bei 198° schmelzen.

¹⁾ B. 39, 915 [1905].

²⁾ Auch das früher erwähnte Nitrat und Jodid sind halbchinoide Salze.

³⁾ B. 47, 2983 unten [1914].

⁴⁾ Der Schmelzpunkt wurde bei 159° gefunden.

Wir haben die Substanz direkt zur Darstellung des *holo-chinoiden* Perchlorats in der eben ausreichenden Menge 70-prozentiger Unterchlorsäure gelöst und das neue Salz durch vorsichtigen Eiszusatz gefällt. Es gleicht vollkommen den übrigen Perchloraten, bildet schokoladenbraune, glitzernde Kryställchen, in kaltem Wasser wenig, leicht unter Zersetzung in heißem löslich. Diese Lösungen sind gelblich-blutrot, während die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und 70-prozentiger Unterchlorsäure in dicker Schicht dunkelgrün, in dünner rosa gefärbt sind. Wie die Analyse der exsiccator-trocknen Substanz ergab, ist das Salz wasserfrei.

$C_{13}H_{10}NSClO_5$. Ber. C 47.63, H 3.05.

Gef. » 47.96, » 3.39.

Das halbchinoides Perchlorat des 3-Methoxy-phenazthioniums ist schon von Pummerer und Gaßner¹⁾ beschrieben. Langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen der Lösung entsteht unter Verseifung der Methoxyl-Gruppe Phenazthion.

Lausanne, 8. Februar 1915. Organ. Laborat. der Universität.

42. P. Friedlaender und S. Littner: Über 12- und 21-Amino-naphthoesäure

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 12. Februar 1915.)

Die Übertragung zahlreicher Synthesen von Chinolin-, Chinazolin-, Indol- usw.-Derivaten von der Benzol- auf die Naphthalinreihe ist zurzeit wesentlich dadurch erschwert, daß die *o*-Amino-naphthoesäuren (als die gegebenen Ausgangsprodukte) im Gegensatz zur Anthranilsäure teils nur schwierig zugänglich sind, teils überhaupt noch nicht dargestellt wurden. Von den 3 möglichen Säuren ist nur die 2.3-Amino-naphthoesäure bekannt, welche von R. Möhlau²⁾ durch Erhitzen von 2.3-oxy-naphthoesaurem Natrium mit 35-prozentigem Ammoniak auf 260—280° erhalten wurde. Wir müssen bemerken, daß es uns trotz vielfacher Variationen nie gelang, die von Möhlau angegebene Ausbeute von 40—50% auch nur annähernd zu erreichen. Die Beschaffung einigermaßen größerer Mengen war uns auch mit Hilfe von sehr widerstandsfähigen Autoklaven nicht möglich.

¹⁾ B. 47, 1505 [1914].

²⁾ B. 28, 3096 [1895].