

## 215. F. Kehrmann und A. Boubis: Zur Kenntnis des Phenazoxoniums und seiner einfachsten Derivate.

(Eingegangen am 19. September 1917.)

In einer früheren<sup>1)</sup> Mitteilung ist gesagt, daß die infolge des Studiums der einfachen Phenazthionium-Salze gemachten Erfahrungen es wahrscheinlich machten, daß auch die einfachsten Derivate des Phenazoxoniums, entgegen den bis dahin mitgeteilten Befunden, unter günstigen Versuchsbedingungen ein normales Verhalten zeigen möchten.

Diese Bemerkung bezog sich auf Festigkeitsverhältnisse, Zusammensetzung und Lösungsfarben der Salze sowohl des Phenazoxoniums als auch seiner Monamino-Derivate.

Wir haben es deswegen unternommen, die früheren Angaben<sup>2)</sup> über Phenazoxonium, 3,6-Dimethylphenazoxonium, ferner über 1- und 3-Monamino-phenazoxonium gründlich nachzuprüfen und, wie wir es vermuteten, gefunden, daß sich die damals mitgeteilten Resultate größtenteils auf teilchinoider Körper beziehen.

Während in der Azthionium-Reihe die Existenz der Sulfoxyde, welche sich wie Pseudobasen dieser Salze verhalten, die Klarlegung sehr erleichtert hat, versagt dieses Moment völlig in der isolierten Sauerstoffreihe, da hier analoge Körper nicht bekannt sind und wohl kaum darstellbar sein dürften.

Dennoch ist es, unter Verwendung des Hydroperoxyds als Oxydationsmittel, gelungen, auch hier die Existenz der *holo*-chinoiden Salze, teils in fester Form, teils in Lösung, vollkommen sicher zu beweisen.

Die *holo*-chinoiden Salze des Phenazoxoniums sind, abgesehen von noch geringerer Festigkeit des molekularen Baues, durchaus den entsprechenden Phenazthionium-Salzen analog. Es gilt dieses sowohl in rein chemischer als auch in optischer Beziehung.

Das Studium der Absorptionsspektren hat der eine von uns gemeinsam mit Hrn. M. Sandoz durchgeführt (vergl. die nächste Mitteilung), während wir nachstehend die rein chemischen Beobachtungen beschreiben wollen.

### Versuchs-Teil.

#### Salze des Phenazoxoniums.

Die früher<sup>3)</sup> nur in Lösung beobachteten Salze sind teilchinoid. Hiermit stimmt überein, daß sowohl die konzentrierten wie die verdünnten schwefelsauren Lösungen fast ganz gleich gefärbt sind, näm-

<sup>1)</sup> B. 47, 2977 [1914].    <sup>2)</sup> B. 47, 1884—1885 [1914].

<sup>3)</sup> B. 47, 1884 [1914].

lich rötlich-violett. Sie existieren, wie die teilchinoiden Salze des Phenazthioniums, nur in einer Reihe.

Die *holo*-chinoiden Sulfate und Perchlorate des Phenazoxoniums sind in konzentriert-überchlorsaurer und -schwefelsaurer Lösung als gelbe zweisäurige Salze darstellbar und einige Zeit bei niedrigen Temperaturen, 0–10°, ohne Veränderung haltbar.

Das rote einsäurige Perchlorat konnte sogar in fester Form dargestellt und analysiert werden. Es soll zuerst beschrieben werden. Wenn die Darstellung dieses Salzes gelingen soll, ist es unbedingt notwendig, von ganz reinem Phenazoxin, welches aus mehrfach umkrystallisiertem Acetylderivat durch Verseifen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol dargestellt werden kann und dann atlasglänzende, weiße Krystallschuppen bildet, auszugehen. 0.1–0.2 g eines solchen Präparates wurden ganz fein zerrieben, in einem Reagensglas in 3–4 ccm Überchlorsäure von 70 % suspendiert und unter Eiskühlung und unigem Mischen durch Rühren mit einem Glasstabe tropfenweise mit einer Auflösung von einigen Tropfen 30-prozentigem Hydroperoxyd in 2 ccm Überchlorsäure versetzt.

Wenn die Bedingungen gut getroffen sind, löst sich das Phenazoxonium ziemlich schnell mit anfangs rötlich-violetter Farbe auf. Nach Zusatz einer gewissen Menge beginnt die Farbe dann in orange umzuschlagen und ist nach beendeter Oxydation braungelb gefärbt. Man unterbricht den Zusatz des Oxydationsmittels und reibt unter fortwährender Eiskühlung mit einem Glasstab, was gewöhnlich bald die Ausscheidung kleiner, bräunlicher, glitzernder Kryställchen hervorruft, deren Menge durch vorsichtiges Hineinrühren einiger kleiner Eisstückchen in die Lösung noch etwas zunimmt. Man hüte sich vor zu starker Verdünnung durch Eiszusatz, da dann leicht Zersetzungserscheinungen eintreten und ein unreines Präparat erzielt werden würde.

Nach 1–2 Minuten saugt man auf einem kleinen Hartfilter ab und wäscht mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltiger 10-prozentiger Überchlorsäure einmal nach. Dann bringt man sofort auf einen auf 0° abgekühlten Tonteller und mit diesem in einen ebenfalls gekühlten Schwefelsäure-Exsiccator, in dem man 12 Stdn. beläßt. Da das Salz explosiv ist, muß es zur Verbrennung mit sehr viel pulverigem CuO gemischt werden, weswegen auf die H-Bestimmung verzichtet wurde.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NClO<sub>5</sub>. Ber. C 51.15. Gef. C 51.26.

Das Salz ist, wie das analoge, viel beständigere Perchlorat des Phenazthioniums, demnach frei von Krystallwasser.

Es bildet braune, glitzernde Kryställchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe lösen. Auf Zusatz von

viel Eis wird diese Lösung zuerst weinrot unter Bildung einer Lösung des einsäurigen Salzes und dann ziemlich schnell rotviolett unter Rückbildung des teilchinoiden Salzes, wobei jedenfalls  $H_2O_2$  entsteht.

Wir müssen bemerken, daß uns die Darstellung dieses festen Salzes bisher nur einmal tadelloß gelungen ist. Sehr häufig erhielten wir dagegen ein Gemisch von *holo*-chinoidem mit teilchinoidem Salz, dessen Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure zwischen orange und violett lag.

Ganz genau die Bedingungen zu präzisieren, unter deren Einhaltung die Darstellung immer tadelloß gelingt, sind wir heute noch nicht imstande. Bisweilen, wenn wir glaubten, die Operation sei nach Wunsch gegangen, zersetzte sich das Salz während des Waschens oder erst auf dem Tonteller und gab dann mit konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösung. Die Darstellung des Salzes zum Zwecke spektroskopischen Studiums macht hingegen keinerlei Schwierigkeiten. In der nachstehenden Arbeit ist davon die Rede.

### 3.6-Dimethyl-phenazonium-Salze.

Wir haben bisher nur ein teilchinoides Perchlorat kristallisiert erhalten, jedoch ist es uns nicht gelungen, es von einer geringen Beimengung, die den Kohlenstoffgehalt um durchschnittlich  $2\frac{1}{2}\%$  zu hoch finden ließ, zu befreien.

Die Versuche, außer den früher<sup>1)</sup> beschriebenen beiden Pikraten andere kristallisierte Salze darzustellen, sind übrigens noch nicht abgeschlossen.

Die Darstellung in Lösung und die genaue Beobachtung der Absorptionsverhältnisse begegnet, wie aus der nächsten Mitteilung ersichtlich ist, keinerlei Schwierigkeiten.

Das erwähnte Perchlorat erhielten wir nach folgendem Verfahren. 0.3 g durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol bis zum Schmp. 196—197° gereinigtes, hellgelbe Krystalle bildendes 3.6-Dimethyl-phenazoxin wurden sehr fein zerrieben, in 100 ccm Eisessig suspendiert und nach Zusatz einiger Tropfen 70-prozentiger Überchlorsäure unter Eiskühlung in ganz kleinen Anteilen ein Gemisch von 2—3 Tropfen 30-prozentigem Hydroperoxyd mit 2 ccm Überchlorsäure so lange hinzugefügt, bis alles mit intensiv blauvioletter Farbe in Lösung gegangen war. Auf Zusatz einiger Eisstückchen bildet sich dann rasch ein Niederschlag dunkelvioletter Kryställchen, während die alsbald davon abgesaugte Mutterlauge schmutzigtrot erscheint. Sie

<sup>1)</sup> Diese Salze sind bisher nur in der Doktor-Dissertation von Werner P. Gresly, Genf, Buchdruckerei Hinderberger-Frères (1907), beschrieben, wo sich auch Andeutungen für die Existenz des normalen Chlorids und anderer Derivate finden.

enthält etwas *holo*-chinoides Salz, welches auf sofortigen Zusatz von viel verdünnter essigsaurer Pikrinsäurelösung als dunkelrotes, *holo*-chinoides Pikrat gewonnen werden kann. Das abgesaugte und mit Äther gewaschene Perchlorat wurde auf porösem Ton über Schwefelsäure getrocknet. Es ist explosiv.

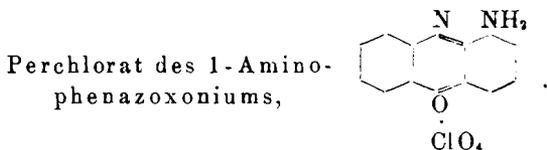
$C_{14}H_{12}NClO_5$ . Ber. C 54.10. Gef. C 56.65.

Daß ein Chinhydronsalz vorliegt, folgt mit Sicherheit aus der blauviolettten Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, deren Ton auf Eiszusatz kaum geändert wird, während *holo*-chinoides Dimethyl-phenazoxonium sich darin mit dunkelroter, in dicker Schicht grünlich erscheinender Farbe auflöst. Letztere Lösung wird auf Zusatz von Eis orangefarbig (Existenz der beiden Salzreihen). Das *holo*-chinoide Pikrat hat Hr. Gresly<sup>1)</sup> nach folgendem Verfahren dargestellt, hingegen ist das vor mehreren Jahren beschriebene Pikrat<sup>2)</sup>, wie aus seinem optischen Verhalten folgt, das teilchinoide Salz gewesen.

0.2 g Methylphenazoxin, 2 g Pikrinsäure und 30 ccm Eisessig werden zusammen bis zur Lösung erwärmt, dann abgekühlt und mit einem großen Überschuß einer konzentrierten, wäßrigen Eisenchlorid-Lösung einmal unter Umschütteln versetzt. Das Pikrat scheidet sich dann als braunrotes, schweres Krystallpulver aus, wird mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

$C_{20}H_{14}N_4O_8$ . Ber. C 54.79, H 3.19, N 12.78.  
Gef. » 54.74, » 3.24, » 12.65.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe.



0.5 g frisch dargestelltes Chlorhydrat des 1-Amino-phenazoxins<sup>3)</sup> werden mit 200 ccm siedendem, vorher durch Auskochen von Luft befreitem Wasser übergossen, einmal kräftig umgeschüttelt und sofort durch ein mit ausgekochtem Wasser befeuchtetes Faltenfilter in einen mit Eiswasser gekühlten Erlenmeyer-Kolben von  $\frac{1}{2}$  l filtriert. Das Filtrat wird durch äußeres Kühlen mit Eiswasser und Hineinwerfen einiger Eisstücke möglichst rasch auf  $0^\circ$  abgekühlt, mit 5 ccm starker Überchlorsäure-Lösung und dann mit einem deutlichen Überschuß

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

<sup>2)</sup> A. 322, 21 [1902].

<sup>3)</sup> B. 44, 3006 [1911].

klar filtrierter wäßriger Eisenchlorid-Lösung vermischt. Die tiefgrüne Lösung scheidet fast sofort glitzernde, schwarzgrüne Kryställchen des Perchlorats in reichlicher Menge ab, welche man nach einigen Minuten absaugt und mit Eiswasser wäscht, dem man eine Spur Überchlorsäure zugesetzt hat. Die Ausbeute ist mit Bezug auf das angewendete Aminophenazoxin fast theoretisch.

Zur Analyse wurde das gepulverte Salz bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.



Das trockne Salz verpufft beim Erhitzen wie Schießpulver. In kaltem Wasser ist es wenig mit bläulichgrüner Farbe löslich und wird beim Erwärmen damit rapid zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure löst zu einer in dünner Schicht orangegelb, in dicker blutrot erscheinenden Flüssigkeit, welche das zweisäurige Salz enthält, und durch Verdünnen mit Eis in das grüne einsäurige übergeht.

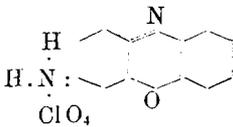
Die früher<sup>1)</sup> beim Chlorid beobachtete violette Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure rührt von der Bildung chlor-substituierter, teilchinoiden Salzes während des Auflösungsprozesses her, hingegen ist die orangefarbene Farbe der Lösung des Chlorplatinats in demselben Agens völlig normal und nicht, wie damals angenommen, durch Zersetzung hervorgerufen.

Die orange bis blutrote Farbe des zweisäurigen Salzes stimmt mit der Farbe der einsäurigen, *holo*-chinoiden Phenazoxonium-Salze optisch fast völlig überein (vergl. die folgende Arbeit).

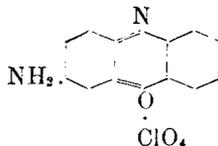
Ein dreisäuriges Salz des 1-Amins scheint hingegen nicht zu existieren, wahrscheinlich wegen der *ortho*-Stellung der Aminogruppe zum Azinstickstoff.

### 3-Amino-phenazoxonium-Perchlorat.

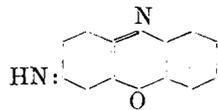
Daß dieses Salz, wie die bisher bekannt gewordenen übrigen des 3-Amins<sup>1)</sup>, sehr wahrscheinlich nicht der *ortho*-chinoiden, sondern der *para*-chinoiden Gleichgewichtslage entspricht, daß ihm also die folgende Formel I und nicht die Formel II zukommt, geht aus den



I.



II.



III.

<sup>1)</sup> B. 44, 3008 [1911]; 47, 1885 [1914].

optischen Eigenschaften hervor. (Siehe die folgende Arbeit, welche die älteren<sup>1)</sup> Angaben lediglich bestätigt hat.)

Zur Darstellung versetzt man die gelbe, ätherische Lösung der Iminobase (Formel III), welche man aus dem Nitrat<sup>2)</sup> durch Auflösen in kaltem Wasser, Versetzen mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Äther leicht erhält, tropfenweise mit einer ätherischen Überchlorsäure-Lösung. Das Salz fällt vollständig als ziegelrotes, beim Zerreiben bläulichen Metallglanz annehmendes Pulver nieder und ist direkt rein. Man kann es aus heißem Alkohol in glänzenden, dunkelroten Nadelchen kristallisiert erhalten.

Lausanne, 15. August 1917, Org. Laborator. der Universität.

**216. F. Kehrman und Maurice Sandoz: Über die Spektren der einfachsten Azoxin-Farbstoffe. (Über Chinonimid-Farbstoffe. VII.).**

(Eingegangen am 19. September 1917.)

Wir haben die einfachsten farbigen Salze der Gruppe des Phenazoxoniums von neuem spektralanalytisch untersucht. Wie in der voranstehenden Mitteilung<sup>3)</sup> gezeigt ist, beziehen sich die ersten Bestimmungen<sup>4)</sup> von Phenazoxonium und seinem Dimethyl-Derivat nicht, wie damals angenommen wurde, auf die *holo*-chinoiden, sondern auf teil-chinoide Salze.

Ferner ist in der früheren Tabelle<sup>4)</sup> ganz zu streichen die Angabe über das Spektrum der violetten Lösung, welche man durch Behandeln von 1-Amino-phenazoxoniumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure erhält, nachdem sich gezeigt hat, daß sie ein durch Salzsäure teilweise reduziertes und durch Chlor substituiertes Salz enthält. Die Angaben über das einsäurige Salz des 1-Amino-phenazoxoniums sowie diejenigen über die Salze des 3-Amins sind nur unwesentlich zu modifizieren.

Bezüglich der von uns angewandten Methode vergleiche die früheren Mitteilungen<sup>5)</sup>. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen wie gewöhnlich übersichtlich zusammengefaßt.

<sup>1)</sup> B. 47, 1885 [1914].      <sup>2)</sup> B. 42, 349 [1909].

<sup>3)</sup> Kehrman und Boubis.      <sup>4)</sup> B. 47, 1884, 1885 [1914].

<sup>5)</sup> Vergl. B. 49, 1018, 2836 [1916].