

Schließlich muß noch die interessante Tatsache hervorgehoben werden, daß sämtliche von uns bisher erhaltenen Photographien im Ultraviolett der Derivate des Phenazoxoniums nahezu identische Auslöschungen zeigen, welche im allgemeinen zwei charakteristische Maxima aufweisen. Von ihnen ist ein Hauptmaximum bei $265 \mu\mu$ immer vorhanden, während das zweite, sekundäre, bei $285 \mu\mu$ bisweilen undeutlich erscheint.

Die Derivate des Phenazoxoniums erscheinen hierdurch prinzipiell verschieden von denjenigen des Phenazthioniums, welche ihrerseits ebenfalls unter sich fast identische Auslöschungen mit einem scharfen Maximum bei 290° zeigen.

Andererseits ergeben die Derivate des Naphthophenazoxoniums wieder davon verschiedene, aber ebenfalls unter sich fast identische ultraviolette Absorptionen, wie später mitzuteilende Beobachtungen gezeigt haben.

Lausanne, 15. Sept. 1917. Org. Universitätslaboratorium.

217. F. Kehrmann und M. Sandoz: Über Chinonimid-Farbstoffe VIII. Neue ergänzende Beobachtungen über die Absorptions-Spektren der einfachsten Azthionium-Verbindungen.

(Eingegangen am 19. September 1917.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist erwähnt, daß das damals allein bekannte Chlorid des 1-Amino-phenazthioniums beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in teil-chinoides Salz übergeht und dann ungefähr dasselbe Spektrum zeigt, wie teil-chinoides Phenazthionium. Das Spektrum des zweisäurigen Salzes dieser Verbindung ist demnach noch unbekannt.

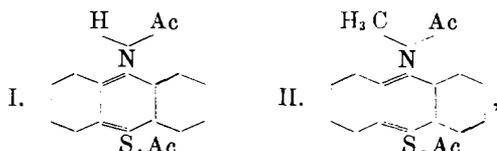
Nachdem es inzwischen gelungen war, das Perchlorat darzustellen, welches sich beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure nicht verändert, konnten wir die Lücke ausfüllen und feststellen, daß die Absorption des zweisäurigen Salzes, in Übereinstimmung mit der Theorie, der Absorption des einsäurigen Phenazthioniums äußerst ähnlich ist.

Ein dreisäuriges 1-Amino-phenazthionium scheint ebensowenig darstellbar zu sein wie das Sauerstoff-Isologe.

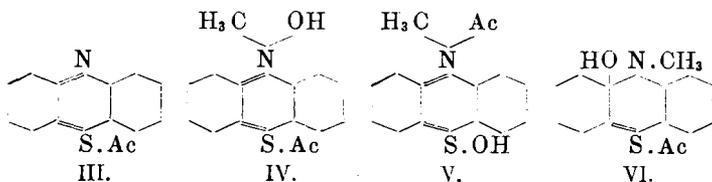
¹⁾ B. 47, 2977 oben [1914].

Oxydiert man *N*-Methyl-thiodiphenylamin, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure, mit Wasserstoffsperoxyd, so beobachtet man, genau wie beim Thiodiphenylamin selbst, zuerst die Bildung eines dunkelroten teilchinoiden Salzes, welches dann in ein olivengrünes *holo*-chinoides übergeht. Letzteres entspricht dem zweisäurigen Salz und wird auf Zusatz von Eis oder Eisessig in ein rotes einsäuriges umgewandelt. Das einsäurige Perchlorat konnte ohne Schwierigkeit in fester, krystallisierter Form erhalten werden; jedoch gaben die Analysen bis jetzt leider keine übereinstimmenden Resultate, was mit der durch die Eigenschaft dieses Salzes, schon durch verdünnte Überchlorsäure hydrolysiert zu werden, bedingten Unmöglichkeit zusammenhängt, die anhängende Säure ganz zu entfernen. Da Phenazthionium und *N*-Methyl-phenazthionium optisch unbedingt analog sind, sehen wir uns gezwungen, beiden gleichartige Konstitution zuzuerkennen.

Wie die folgenden Formeln I und II zeigen, stößt dieses bei den zweisäurigen Salzen auf keinerlei Schwierigkeiten, wohl aber bei den



einsäurigen. Wie soll man das einsäurige *N*-Methyl-phenazthionium, welches dem einsäurigen Phenazthionium (Formel III) optisch entspricht, formulieren? Soll man darin eine durch Hydrolyse in stark saurer Lösung gebildete freie Ammonium- oder Sulfonium-Gruppe annehmen? (Formel IV und V).



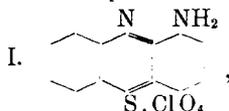
Oder kommt vielleicht eine Formel wie VI in Betracht? Solange keine dieser Formeln analytisch gestützt werden kann, können wir die Frage nur aufwerfen, nicht aber beantworten.

Von den vorstehend mitgeteilten Tatsachen und Überlegungen ausgehend, gewinnt eine genaue Untersuchung der sich vom *N*-Methyl-phenazthionium ableitenden Amino- und Oxy-Derivate ein großes Interesse, was den einen von uns veranlaßt hat, sich damit zu beschäftigen.

Versuchs-Teil.

(Zum Teil gemeinsam mit A. Boubis.)

Das Perchlorat des 1-Amino-phenazthioniums (Formel I) wurde



durch Oxydation von 1-Amino-thiodiphenylamin¹⁾ mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Überchlorsäure nach demselben Verfahren erhalten, wie das früher beschriebene Sauerstoff-Isologe.

Es bildet moosgrüne, feine Nadelchen, welche in kaltem Wasser wenig mit gelblich-grüner Farbe löslich, durch heißes schnell zersetzt werden und in trockenem Zustande explosiv sind.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rein gelblich-blutroter Farbe, nicht wie das Chlorid mit grünlichem Ton, welcher durch Reduktion hervorgerufen ist. Die Absorption dieses zweisäurigen Salzes entspricht im Sichtbaren und Ultravioletten nahe derjenigen des einsäurigen Phenazthioniums, dessen beide Haupt-Maxima etwas nach längeren Wellen verschoben erscheinen, 540 statt 518 $\mu\mu$ in Grün, 440 statt 435 $\mu\mu$ in Violett. Im Ultraviolett zeigt sich die für die einfachen Phenazthionium-Verbindungen charakteristische Bande mit Maximum bei 290 $\mu\mu$.

Wir haben wegen des Vergleiches die früher²⁾ bereits bestimmte Auslöschung der beiden Salzreihen des Phenazthioniums von neuem bestimmt und den damaligen etwas verschiedene, aber einfachere und klarere Verhältnisse beobachtet, wie die Vergleichung der früheren³⁾ und der jetzigen Zahlen ohne weiteres ergibt. Die älteren Bestimmungen haben zum Teil unter dem Übelstand gelitten, daß der chemische Teil in Lausanne, der optische in Mülhausen i. Els. ausgeführt werden mußte, was die gegenseitige Kontrolle natürlich bedeutend erschwerte.

Die theoretischen Folgerungen werden jedoch dadurch gar nicht berührt. Die Analyse des im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Perchlorats ergab:

$C_{12}H_9N_2SClO_4$. Ber. C 46.08. Gef. C 46.42.

Die Auslöschung des grünen einsäurigen Salzes in Alkohol betrifft das äußerste Rot mit Maximum im Infra-Rot, ferner das Violett mit Maximum bei 410 $\mu\mu$, und das Ultraviolett mit der charakteristischen Bande; Maximum bis 290 $\mu\mu$. Der grüne Ton ist etwas gelbstichiger als derjenige des Sauerstoff-Isologen, was einer Verschiebung

1) B. 46, 2813 [1913]. 2) B. 47, 2976 [1914]. 3) l. c.

der sichtbaren Maxima nach längeren Wellen entspricht. Die rechte Grenze der Auslöschung im Rot ist beim Oxonium-Derivat bei $590 \mu\mu$, beim Thionium bei $650 \mu\mu$, die beiden Maxima im Violett sind bei 400 resp. $410 \mu\mu$ gelegen.

Salze des *N*-Methyl-phenazthioniums.

(Gemeinsam mit G. Rochat und A. Boubis.)

N-Methyl-thiodiphenylamin, $C_6H_4 \begin{array}{c} N \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array} C_6H_4$,* wurde nach dem

Verfahren von Bernthsen¹⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf Thiodiphenylamin unter Druck in guter Ausbeute und nach Umkrystallisieren aus Alkohol in vorzüglicher Reinheit erhalten. Farblose, dicke Nadeln vom Schmp. 99° . Der Körper ist, wie wir uns überzeugt haben, indifferent gegen Acetessiganhydrid, was die von uns gelegentlich in Betracht gezogene Hypothese widerlegt, daß das Methyl vielleicht abnormerweise in einen der Benzolkerne getreten sein möchte.

Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

N-Methyl-thiodiphenylamin wird genau wie der methylfreie Körper schon durch kalte konzentrierte Schwefelsäure oxydiert und in teil-chinoides Azthionium-Salz verwandelt; die Lösung färbt sich intensiv dunkelrot unter Entwicklung von SO_2 . Ebensowenig wie beim Thiodiphenylamin ist der erhaltene Farbkörper das Endprodukt der Oxydation; dieses kann jedoch durch tropfenweisen Zusatz von H_2O_2 zur roten Lösung erhalten werden, wobei die Farbe in ein dunkles Gelbgrün von fast gleichem Ton wie beim Thiodiphenylamin selbst umschlägt. In fester Form wurden diese Sulfate zwar noch nicht, wohl aber ein Perchlorat erhalten, wenn man wie folgt verfuhr:

0.2—0.3 g Methyl-thiodiphenylamin-sulfoxyd, über dessen bequeme Darstellung wir weiter unten berichten werden, werden in 2—3 ccm 70-proz. Überchlorsäure unter Verreiben und Eiskühlung zur grünen Flüssigkeit gelöst, welche chemisch und optisch identisch ist mit der aus Methyl-thiodiphenylamin und Hydroperoxyd mit $HClO_4$ als Lösungsmittel erhaltenen Substanz. Unter Umrühren und Kühlen mit Eiswasser versetzt man dann mit kleinen Eisstückchen, bis die grüne Farbe eben verschwunden ist und man einen Brei braunroter glitzernder Kryställchen des einsäurigen Perchlorats erhalten hat, den man mittels Hartfilters absaugt.

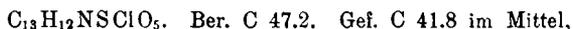
¹⁾ A. 230, 88.

Die Erscheinungen sind äußerlich ganz die gleichen, wie sie Pummerer und Gassner bei der Darstellung des Phenazthionium-perchlorats beobachtet haben, jedoch zeigt sich ein fundamentaler Unterschied, wenn man versucht, die anhängende Überchlorsäure durch Auswaschen zu entfernen. Während dies beim Phenazthionium ohne Schwierigkeit durch kurzes Auswaschen mit Eiswasser, dem man eine Spur Überchlorsäure hinzugefügt hat, gelingt, ist dieses hier gar nicht ausführbar, da sich die Krystalle hierbei in eine amorphe, klebrige Masse verwandeln, die sich nach dem Waschen mit Wasser wie regeneriertes Sulfoxyd verhält.

Sobald der Gehalt der Waschflüssigkeit unter einen bestimmten, noch recht hohen Prozentsatz an HClO_4 sinkt, tritt die Umwandlung unweigerlich während des Auswaschens ein.

Versuche, mit anderen Lösungsmitteln zu arbeiten, sind gescheitert, so daß wir notgedrungen die Krystalle durch Aufstreichen auf porösen Ton und 48-stündiges Belassen im Schwefelsäure-Exsiccator, so gut es anging, von der Mutterlauge befreien mußten.

Berechnet für die Formel eines basischen Monoperchlorats



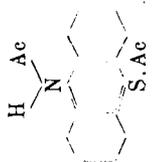
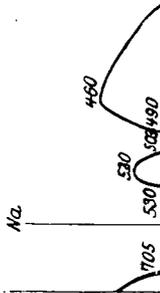
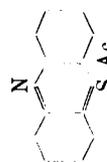
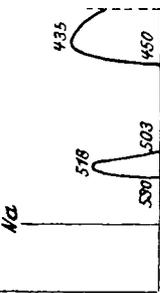
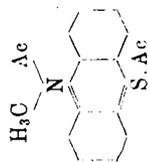
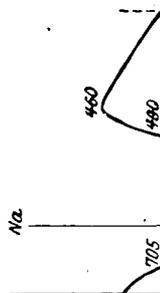
während ein normales Diperchlorat



verlangt.

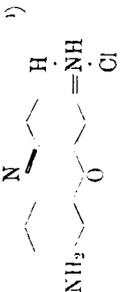
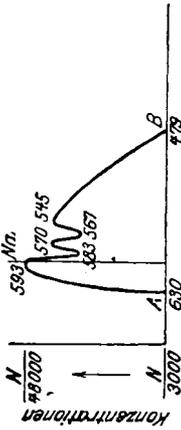
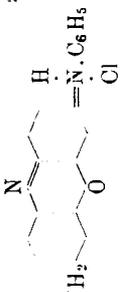
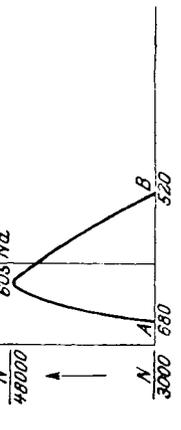
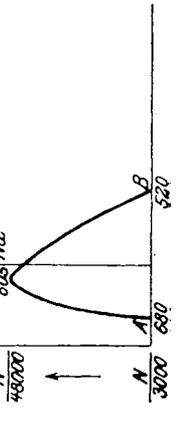
Die Resultate liegen also in der Mitte zwischen beiden Theorien. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Monoperchlorat mit mechanisch anhaftender Säure. Wie schon in der Einleitung betont wurde, zwingen die beobachteten optischen Erscheinungen, die beiden Salzreihen des *N*-Methyl-phenazthioniums in konstitutionelle Parallele mit den ein- und zweisäurigen Salzen des Phenazthioniums zu setzen. (Vergleiche die Tabelle am Schlusse der Arbeit.) Die grüne Lösung des zweisäurigen Salzes zeigt dieselben beiden Haupt-Maxima, wie zweisäuriges Phenazthionium, bei $460 \mu\mu$ und von $750 \mu\mu$ an im äußersten Rot mit Maximum im Infra-Rot. Phenazthionium zeigt noch eine schwache sekundäre Bande mit Maximum $520 \mu\mu$ im Grün, welche wohl durch etwas in der Lösung vorhandenes einsäuriges Salz hervorgerufen ist.

Ebenso sind die beiden einsäurigen blutroten Salze sehr ähnlich. Beide zeigen eine Bande im Grün, deren Maximum bei Phenazthionium bei $518 \mu\mu$, bei Methyl-phenazthionium $515 \mu\mu$, also praktisch fast identisch registriert wurde, und außerdem eine zweite Bande im Violett mit für Phenazthionium Maximum bei $435 \mu\mu$, während das Maximum der entsprechenden Auslöschung des Methylderivats mit der Grenze des Ultraviolets zusammenfällt.

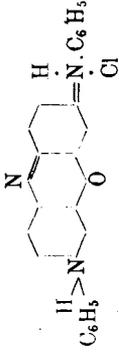
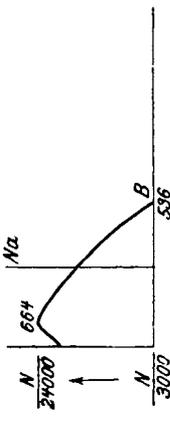
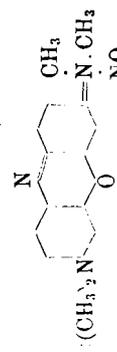
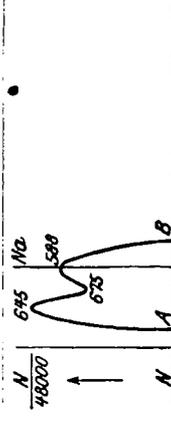
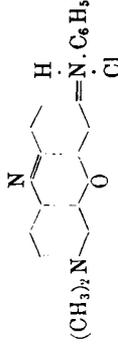
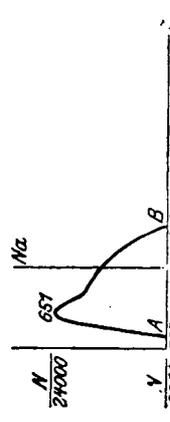
Formeln	Sichtbares Spektrum Absorptions-Kurven	Infrarot Maxima	Ultraviolett n 20 000 Maxima	Bemerkungen
 <chem>CC(=O)Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)CC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)C</chem>		Infrarot 520 460	290	Lösung von Thiodiphenylamin-sulfoxyd in konzentrierter H_2SO_4 . Zweisäuriges Salz gelblich-grün
 <chem>CC(=O)Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)CC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)C</chem>		Infrarot 518 435		Durch Verdünnung der vorstehenden Lösung mit Eisessig oder Eis. Einsäuriges Salz blutrot
 <chem>CC(=O)Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)CC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)C</chem>		Infrarot 460		Lösen von Methyl-thiodiphenylamin-sulfoxyd in konzentrierter H_2SO_4 . Zweisäuriges Salz gelblich-grün

Formeln	Sichtbares Spektrum Absorptions-Kurven	Ultraviolett n 20 000 Maxima	Bemerkungen
<chem>CC(=O)N1C=CC(=S1)O</chem> ?		515 Grenze des Ultra- violets ?	Durch Verdünnung der vorstehenden Lösung mit Eis. Einsäuriges Salz blutrot
<chem>CC(=O)N1C=CC(=S1)NC(=O)C</chem>		290 290	Lösung des Perchlorats in konzentrierter H ₂ SO ₄ . Zweisäuriges Salz gelblich blutrot
<chem>NC1=CC(=S1)NC(=O)C</chem>		Infrarot 410?	Lösung des Perchlorats in Alkohol unter Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter H ₂ SO ₄ . Einsäuriges Salz gelblich-grün

Tabelle zu Nr. 218:

Formeln	Sichtbares Spektrum Absorptions-Kurven	Ultraiolett n 20 000 Maxima	Bemerkungen
<p>1)</p>  <p>NH₂</p>		<p>265 285</p>	<p>Lösung in Alkohol blauviolett mit roter Fluoreszenz</p>
<p>2)</p>  <p>NH₂</p>		<p>265 285</p>	<p>Einwirkung von Anilin auf Monamino- phenazonium. Lösung in Alkohol blau</p>
<p>desgl.</p>		<p>265 285</p>	<p>Einwirkung von Nitroso diphenyl- amin auf Meta- aminophenol. Lösung in Alkohol blau</p>

F. Kehrman und M. Sandoz.

Formeln	Sichtbares Spektrum		Ultraviolett	Bemerkungen
	Absorptions-Kurven	Maxima		
³⁾  C_6H_5		664	265 285	Lösung in Alkohol mit einem Tropfen Eisessig grünlich-blau
⁴⁾  $(CH_3)_2N$		645 588	260 285	Lösung in Alkohol grünlich-blau
⁵⁾  $(CH_3)_2N$		651	265	Lösung in Alkohol grünlich-blau. Farbstoff aus Nitroso-diphenylamin und Dimethyl- <i>meta</i> -amino- phenol

¹⁾ B. 36, 479 [1903].

²⁾ B. 42, 348 [1909].

³⁾ A. 322, 14 [1902].

⁴⁾ B. 42, 1277 [1909].

⁵⁾ B. 50, 881 [1917].

Es ist demnach ganz unmöglich, daß beide einsäurige Salze eine wesentlich verschiedene Konstitution haben. Schwierig wird es aber sein, dafür einen schematischen Ausdruck zu finden. Vielleicht ergibt die Untersuchung der sich vom *N*-Methyl-phenazthionium ableitenden Thiazin-Farbstoffe, die der eine von uns gemeinsam mit Rochat und Zybs begonnen hat, neue Anhaltspunkte?

Das Sulfoxyd des Methyl-thiodiphenylamins, welches Smiles auf ziemlich umständliche Weise durch Oxydation in Aceton-Lösung mit gepulvertem Kaliumpermanganat erhalten hat, läßt sich einfacher darstellen, wenn man eine Eisessiglösung der Base tropfenweise unter Kühlung mit gepulvertem Natriumnitrit versetzt, bis die anfangs durch Chinhydronsalz-Bildung dunkelrot gewordene Flüssigkeit sich wieder fast entfärbt hat. Man verdünnt mit viel Wasser und krystallisiert den getrockneten Niederschlag aus Benzol um.

Lausanne, 15. September 1917. Organisches Laboratorium der Universität.

218. F. Kehrman und M. Sandoz: Absorptions-Spektren der einsäurigen Salze von Phenyl-Derivaten des 3,6-Diaminophenazoniums.

Über Chinonimid-Farbstoffe. IX.

(Eingegangen am 19. September 1917.)

Wir haben die in der Tabelle S. 1680/81 mitgeteilten Beobachtungen zunächst gemacht, um uns zu überzeugen, daß ebenso wie in der Thiazin-Klasse¹⁾ auch bei den Azoxin-Farbstoffen der Eintritt aromatischer Reste, im speziellen Falle Phenyl, an Stelle von Amin-Wasserstoff Verbreiterung der Banden und Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen bewirkt.

Die viel interessantere Tatsache ist jedoch auch hier die Identität fast sämtlicher Auslöschungen im Ultraviolett, einer Hauptbande mit Maximum bei 265 $\mu\mu$ und einer Nebenbande 285 $\mu\mu$ in völliger Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen²⁾. Ob keine, ob eine oder zwei Amino-Gruppen im Molekül sind, ob die Amin-Reste frei, alkyliert oder phenyliert sind, ob *ortho*- oder *para*-chinoid, die Absorption im Ultraviolett wird dadurch kaum beeinflusst, solange das Phenazoxin-Skelett dasselbe bleibt. Ersetzt man aber den Ring-Sauerstoff durch Schwefel oder verwandelt man Phenazonium in Naphthophenazonium oder Dinaphthazonium, so stellt sich sofort ein

¹⁾ B. 49, 1020, 2831 [1916].

²⁾ Vergleiche die vorhergehenden Mitteilungen in diesem Heft.