

Er zeigt nämlich fast dieselben Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure wie das analoge, gut bekannte Derivat des Naphtho-phenazoniums¹⁾. Das einsäurige Salz ist rotviolett, das zweisäurige rein-blau, das dreisäurige blaugrün und das viersäurige endlich rot-braun. Gerade wie beim Naphthalin-Derivat ist das blaue zweisäurige Salz hier recht wasserbeständig und wird nicht durch Verdünnen der Lösungen, sondern nur durch Neutralisieren ins violette einsäurige umgewandelt. Aus diesem Grunde haben wir dem Acetylderivat I die in der Einleitung angegebene Formel zugeschrieben.

Das in den ätherischen Auszügen befindliche, in der Aminogruppe methylierte Diamino-phenazin haben wir zunächst nicht näher untersucht, da dieses für den Zweck unserer Arbeit belanglos war.

Lausanne, 17. September 1917. Org. Laborat. der Universität.

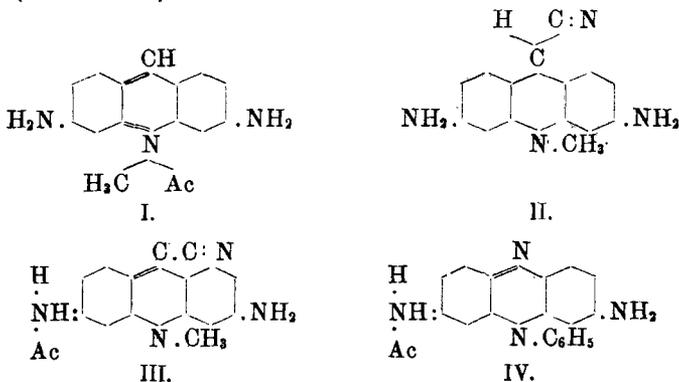
37. F. Kehrman und M. Sandoz: Über Phen-cyazonium-Verbindungen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 17. November 1917.)

Ehrlich und Benda²⁾ haben vor einigen Jahren interessante Farbstoffe beschrieben, welche sie durch Oxydation von Leukocyaniden erhielten, die ihrerseits aus Acridinium- und Pyronin-Farbstoffen durch Einwirkung von Cyankalium entstehen.

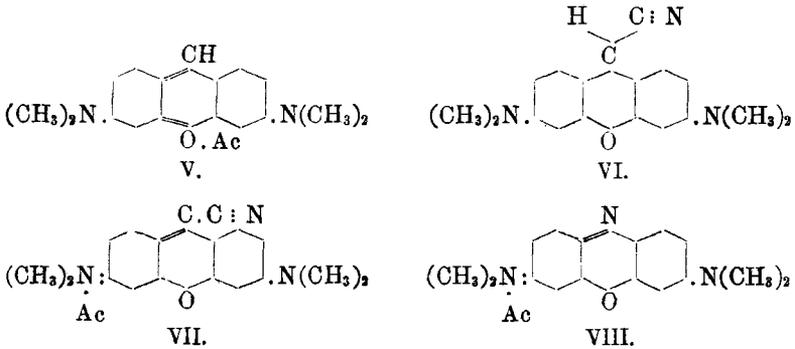
So verwandelt sich das gelbe Trypaflavin (Formel I), das 3.6-Diamino-methyl-acridinium, in ein Leukocyanid (II.), und dieses geht durch Oxydation in einen roten, dem Safranin gleichenden Farbstoff über (III. und IV.):



¹⁾ B. 31, 3106 [1898].

²⁾ B. 46, 1931 [1913].

Pyronin (V.) gibt ein Leukocyanid (VI.) und durch Oxydation daraus den Farbstoff (VII.), der grünlich-blau wie Capriblau ist (VIII.):



Die Entdecker ziehen aus diesen Beobachtungen den Schluß, daß in den Chinonimid-Farbstoffen der Ersatz des Ringgliedes :C.H durch :C.C:N einen sehr ähnlichen tinktoriellen Effekt habe, wie der Ersatz durch :N , daß also die Gruppe :C.C:N in dieser Beziehung mit N ungefähr gleichwertig sei.

Hr. Dr. Benda hatte die Freundlichkeit, sich mit uns behufs optischer Untersuchung dieser Farbstoffe ins Einvernehmen zu setzen ¹⁾.

Es war natürlich sehr interessant, den Versuch zu machen, die zu Grunde liegenden neuen Chromogene darzustellen, auch in Rücksicht ihrer optischen Beziehungen zu den Farbstoffen.

Eine Umschau in der Literatur zeigte, daß das einfachste, von Aminogruppen freie Leukocyanid der Acridinium-Reihe vor einigen Jahren von A. Kaufmann ²⁾ dargestellt und beschrieben worden war. Hr. Kaufmann hat uns in liebenswürdigster Weise das Studium von dessen Oxydation gestattet.

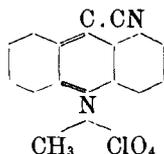
In der Tat gelingt es ganz leicht, dieses Leukocyanid in den zugehörigen farbigen Körper zu verwandeln. Man braucht ihn nur in Berührung mit der Luft mit Eisessig zu erwärmen, wobei sich die entstehende Lösung schnell intensiv orangegelb färbt. Sie enthält das Acetat des Oxydationsproduktes. Wie so oft, zeigte sich das Perchlorat zur Isolierung geeignet.

Man verdünnt die Eisessig-Lösung mit Wasser, wobei der unoxydierte Anteil ausfällt, filtriert und versetzt mit genügend Überchlorsäure. Der schnell entstandene schwere, orangegelbe, krystallinische

¹⁾ Über die erhaltenen Resultate soll demnächst Bericht erstattet werden.

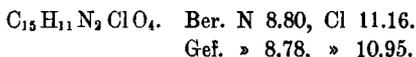
²⁾ Kaufmann und Albertini, B. 42, 2004, 3776 [1909].

Niederschlag des Perchlorats wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus siedendem, schwach angesäuertem Wasser oder Alkohol in Gestalt gelbbrauner, glänzender Blätter erhalten. Das Salz entspricht der Formel:



und ist das Chromogen des aus dem Trypaflavin von Ehrlich und Benda dargestellten Safranin-ähnlichen Farbstoffs.

Da das Perchlorat, wie gewöhnlich, explosiv ist, mußte es durch Mischen mit viel pulverigem Kupferoxyd verbrannt werden.



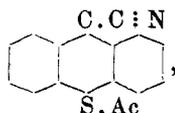
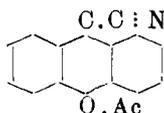
In optischer Seziehung zeigt der Körper große Ähnlichkeit mit Phenyl-phenazonium, dem Chromogen der Safranine, unterscheidet sich aber von diesem charakteristisch dadurch, daß er nur einsäurige orangegelbe Salze gibt, da die Gruppe :C.C:N im Gegensatz zu N zur Fixierung von Säuremolekülen nicht befähigt ist.

Die Lösung in rauchender und konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb mit deutlicher, grünlicher Fluorescenz; auf Eiszusatz tritt keine Veränderung der Farbe ein.

In Übereinstimmung damit löst sich Cyan-trypaflavin als 3.6-Di-aminoderivat des Phen-cyazoniums in konzentrierter Schwefelsäure als dreisäuriges Salz mit derselben orangegelben Farbe, jedoch ohne deutliche Fluorescenz.

Auf Eiszusatz bildet sich zuert ein violettrottes zweisäuriges und dann das safraninrote einsäurige Salz. Während dreisäuriges Cyan-trypaflavin demnach *ortho*-chinoid ist, sind zwei- und einsäuriges wegen der Analogie mit den Safranin-Salzen vielleicht *para*-chinoid.

Neben dem beschriebenen Chromogen lassen die Resultate von Ehrlich und Benda noch die Existenz zweier weiterer voraussehen, nämlich der folgenden:



deren Darstellung ebenfalls versucht werden soll. Die Nomenklatur

dieser Körper gestaltet sich einfach, wenn man in den Namen Azoxonium und Azthionium die Silbe »Az« durch »Cy« ersetzt.

Man erhält dann Phen-cyoxonium resp. Phen-cythionium und analog für das vorstehend beschriebene Chromogen den Namen *N*-Methyl-phen-cyazonium.

Lausanne, 4. November 1917. Organ. Labor. der Universität.

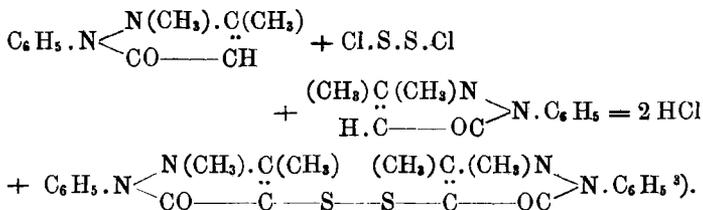
38. Fr. v. Konek-Norwall: Über Thiacetessigester, α -Chloracetessigester und eine neue Bildungsweise der Oxalsäure¹⁾.

[Aus dem III. Chemischen Institut der Universität Budapest.]

(Eingegangen am 16. November 1917.)

Vor mehreren Jahren stellte ich Versuche zur synthetischen Darstellung geschwefelter natürlicher Alkaloide an²⁾.

In erster Reihe wurde die Einwirkung der Haloide des Schwefels und des Thiophosgens auf die wichtigsten China- und Opiumalkaloide einer experimentellen Prüfung unterzogen, ohne daß es gelungen wäre, zu konstant zusammengesetzten, beständigen und solcherart auch physiologisches Interesse beanspruchenden, schwefelhaltigen Produkten zu gelangen. In weiterem Verfolg dehnte ich diese Versuche auch auf künstliche Alkaloide aus und erhielt auch bei der Einwirkung von Schwefelchlorid bzw. -chlorür auf Antipyrin zwei schön kristallisierte Produkte, nämlich das Diantipyrylmono- bzw. -disulfid, welch letzteres sich beispielsweise im Sinne folgender glatt und quantitativ verlaufender Reaktion bildet:



Schon damals fiel mir auf, daß während das Antipyrin unter Ersatz seines beweglichen Wasserstoffatoms durch den Doppelschwefel-

¹⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften, Budapest.

²⁾ Verhandlungen der 80. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Köln a. Rhein, 1908. — Mathem.-naturwiss. Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Budapest 25, 363 ff.

³⁾ Anz. Ungar. Akad. d. Wissensch. 25, 363, 31, 735 ff.