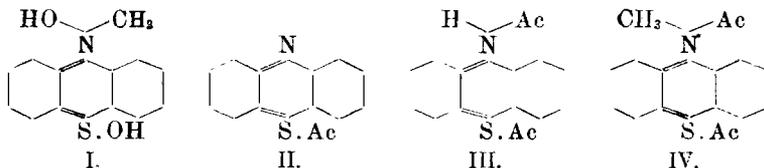


16. F. Kehrman und Pauline Zybs: Über Amino-  
derivate des *N*-Methyl-phenazthioniums.

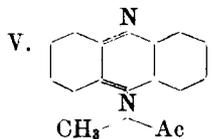
(Eingegangen am 9. August 1918).

Früher mitgeteilte Versuche<sup>1)</sup> hatten ergeben, daß *N*-Methyl-phenazthionium (I.) mit Säuren zwei Salzreihen bildet, die den beiden

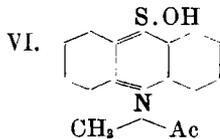


Salzen des Phenazthioniums (II. und III.) optisch vollkommen entsprechen, ihnen aber an Beständigkeit bedeutend nachstehen. Das olivengrüne zweisäurige Salz (IV.) existiert nämlich, gerade wie zweisäuriges Phenazthionium, nur in konzentriert-mineralsaurer Lösung, jedoch auch das einsäurige rote Salz (VI.) bedarf, und zwar im Unterschied zum einsäurigen Phenazthionium, einer noch sehr erheblichen Säurekonzentration der Lösung, wenn es nicht sofort völlig in Säure und Sulfoxyd zerfallen soll. Gepulvertes Phenazthionium-perchlorat hingegen löst sich in kaltem Wasser in Gegenwart einiger Tropfen verdünnter Überchlorsäure beim Schütteln zunächst unverändert auf. Zerfall in Säure und Sulfoxyd tritt erst nach längerem Stehen allmählich ein.

Dieses Verhalten ist sehr merkwürdig und das Gegenteil dessen, was man erwarten sollte. Man sollte eigentlich glauben, daß die Gegenwart einer Ammoniumgruppe zum mindesten eine gewisse Stabilität der einsäurigen Salze des Methyl-phenazthioniums zur Folge haben müsse; auch ist nicht recht einzusehen, warum die zweisäurigen Salze, trotz ihrer doppelten »Onium«-Natur, nur in sehr stark sauren Lösungen beständig sind. Es ist zum mindesten schwierig zu begreifen, warum die einsäurigen Salze nicht ebenso widerstandsfähig gegen Hydrolyse sind, wie z. B. die einfachsten Azonium-Salze (V.).



ist wasserbeständig



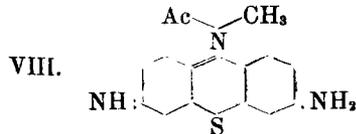
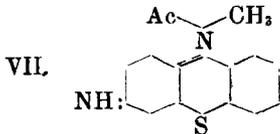
zerfällt durch ganz wenig Wasser in  
freie Säure und Sulfoxyd.

<sup>1)</sup> B. 50, 1676 [1917].

Nun ist vielfach beobachtet worden, daß die Salze der Chromogene von Onium-Farbstoffen durch Einführung elektropositiver Gruppen, wie Alkyle und Amin-Reste, wasserbeständiger werden, so daß es auch hier nabelag, derartige Derivate darzustellen, um ihr Verhalten untersuchen zu können.

Wie die nachfolgend beschriebenen Versuche gezeigt haben, sind die Salze der Aminoderivate des *N*-Methyl-phenazthioniums in der Tat beständiger, wenn auch nicht in dem Maße, wie wir geglaubt hatten, voraussetzen zu sollen.

Wir haben zunächst die Nitroderivate des *N*-Methyl-thio-diphenylamins besser studiert, als dies bisher geschehen war<sup>1)</sup>, sie durch Reduktion in die entsprechenden Amine verwandelt und diese, teils direkt, teils als Acetyl-derivate, der Oxydation unterworfen. Wir erhielten so bisher die beiden folgenden Farbstoffe (VII. und VIII.)



resp. deren Derivate und wollen im Versuchsteil unsere Erfahrungen darüber mitteilen.

#### Versuche.

##### Einwirkung von Salpetersäure auf *N*-Methyl-thiodiphenylamin.

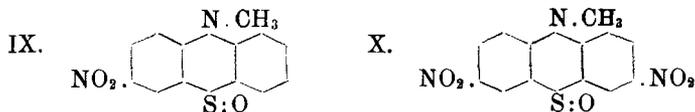
Bei gemäßigter Einwirkung dieser Säure in Eisessiglösung entstehen ein Mono- und ein Dinitroderivat unter gleichzeitiger Verwandelung in Sulfoxyd. Sie lassen sich, dank ihrer verschiedenen Löslichkeit, von einander trennen.

Der Nachweis, daß sich die Nitrogruppen in *para*-Stellung zum Stickstoff befinden, beruht auf der Beobachtung, daß die *N*-Methyl-derivate, welche man durch Einwirkung von Jodmethyl auf *para*-Mono- und *para*-Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd erhält<sup>2)</sup>, mit den Nitrierungsprodukten des *N*-Methyl-thiodiphenylamin-

<sup>1)</sup> Das Dinitroderivat ist schon von Bernthsen erhalten worden, der auch das entsprechende Amin dargestellt und dessen Oxydationsprodukt beobachtet hat.

<sup>2)</sup> Gemeinsam mit Schmajewski, unveröffentlichte Beobachtung.

sulfoxyds identisch sind. Sie entsprechen also den Formeln IX und X.



Zu ihrer Darstellung verfahren wir wie folgt:

#### Mononitroderivat.

5 g nach Berntsen<sup>1)</sup> dargestelltes *N*-Methyl-thiodiphenylamin wurden in 25 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und unter fortgesetzter Kühlung mit kaltem Wasser mit einer Mischung von 5 ccm stärkster Salpetersäure mit 20 ccm Eisessig in Anteilen versetzt.

Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt und der nach mehrstündigem Stehen abgeschiedene, gelbe, pulverige Niederschlag, welcher aus ziemlich reinem Mononitroderivat besteht, abgesaugt. Diese Fraktion diente zur Darstellung der weiter unten beschriebenen Derivate.

Infolge der nicht unbeträchtlichen Wasserlöslichkeit des Mononitrosulfoxyds bleibt ein Anteil davon in dem gelben essigsäuren Filtrat. Um ihn daraus zu gewinnen, neutralisiert man mit festem Natriumcarbonat, wobei bereits ein Teil ausfällt, den man absaugt. Den Rest gewinnt man durch passendes Einengen des immer noch stark gelben Filtrats auf dem Wasserbad. Zur Reindarstellung ist es zweckmäßig, das gewaschene und getrocknete, gelbe, krystallinische Pulver aus Benzol umzukrystallisieren. Man erhält so den Körper rein in Gestalt citronengelber körniger Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 177° liegt. In Alkohol, Benzol und Eisessig besonders in der Wärme leicht, aber auch nicht unbeträchtlich in siedendem Wasser, weniger in kaltem löslich. Die Wasserlöslichkeit wird durch verdünnte Mineralsäuren erhöht, was auf Salzbildung hindeutet. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$C_{13}H_{10}N_2SO_2$ . Ber. N 10.22. Gef. N 10.18.

Die wäßrige Lösung schmeckt intensiv bitter, fast wie Pikrinsäure.

#### Dinitroderivat.

Wir verfahren zunächst genau wie zur Darstellung des Mononitrokörpers. Nach dem Zusatz des Eisessig-Salpetersäure-Gemisches

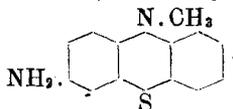
<sup>1)</sup> A. 230, 88.

und darauf folgendem 12-stündigem Stehen wurden dann weiter 5 ccm derselben Salpetersäure zugefügt, worauf bald Krystallausscheidung begann. Sobald diese nicht weiter zunahm, wurde die Mutterlauge davon abdekantiert und die Krystallisation zuerst mit 50-proz. Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen. Mutterlauge und Waschwasser enthalten neben wenig Dinitroprodukt hauptsächlich das beschriebene Monoderivat, während die Krystalle aus fast ganz reinem Dinitrokörper bestehen. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von 2 Tln. Äthylalkohol und 1 Tl. Benzol. Man erhält so hellgelbe, dünnprismatische Krystalle, die sich bei 280° zu bräunen beginnen und sich bei höherer Temperatur zersetzen, ohne zu schmelzen. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{13}H_9N_3SO_5$ . Ber. N 13.17. Gef. N 13.18.

In kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig in heißem, bedeutend mehr in organischen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Alkohol und Benzol, jedoch immerhin noch schwierig löslich. Im Gegensatz zu den Nitroderivaten des Thiodiphenylamin-sulfoxyds sind beide Methyl-derivate unlöslich in Alkalien. Dieses Dinitroderivat ist offenbar identisch mit dem von A. Bernthsen erhaltenen.

3-Amino-*N*-methyl-thiodiphenylamin,



Die mit der nötigen Menge Salzsäure und krystallisiertem  $SnCl_2$  versetzte alkoholische Suspension des Mononitroderivats entfärbt sich nach kurzem Kochen. Zusatz von etwas metallischem Zinn beschleunigt die Reaktion. Verjagt man nun den Alkohol, so beginnt sehr bald eine Ausscheidung farbloser Krystalle des Chlorostannats, deren Menge sich durch Abkühlen und Zusatz von wäßriger 30-proz. Salzsäure schnell vergrößert. Man saugt nach 12 Stunden ab, wäscht etwas mit Salzsäure, löst in vorher ausgekochtem siedendem Wasser, und scheidet aus dem Filtrat durch Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure und Abkühlen das noch etwas Zinn enthaltende Chlorhydrat nochmals ab. In Wasser ist dieses wenig, in kalter verdünnter Salzsäure fast nicht löslich. An der Luft oxydieren sich die Lösungen schnell unter Violettfärbung.

Chinoides Oxydationsprodukt des Monoamins.

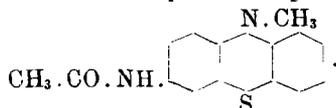
Wir lassen im Folgenden zunächst die Frage unerörtert, ob dieser Körper *ortho*-chinoid oder *para*-chinoid konstituiert ist. Derselbe ist

so unbeständig, daß seine Existenz nur unter Anwendung eines ganz bestimmten Kunstgriffs nachzuweisen war.

Wenn man die verdünnte wäßrige Lösung des beschriebenen Monamin-Chlorhydrats mit etwas Eisenchloridlösung versetzt, so färbt sie sich im ersten Augenblick violett, dann tritt sehr schnell Verfärbung nach schmutzig blau und gleich darauf Bildung eines schwärzlichen, pulverigen, auch in heißem Wasser ganz unlöslichen Niederschlages ein, ein Zeretzungsprodukt des primär gebildeten, normalen Oxydationsprodukts. Will man dieses besser beobachten, so muß man etwas anders verfahren.

Man erwärmt einige Milligramm des nachstehend beschriebenen Acetylderivats mit soviel 50-proz. Schwefelsäure, als zur Lösung eben nötig ist, bis zum beginnenden Sieden der Säure. Die Flüssigkeit nimmt zunächst eine kirschrote Färbung an infolge Bildung des merichinoiden Sulfats des acetylierten Farbstoffs, allein diese Farbe wandelt sich bald infolge von Abspaltung des Acetyls in dunkelorange um. Versetzt man nun diese Lösung, welche das merichinoide Sulfat des von Acetyl befreiten Farbstoffs neben zwar ebenfalls verseiftem, aber noch unoxydiertem Salz enthält, sehr vorsichtig in Anteilen mit Hydroperoxyd-haltiger konzentrierter Schwefelsäure, so nimmt die orangene Farbe zuerst an Intensität zu, um bald darauf in ein sich bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels nicht mehr veränderndes Olivengrün umzuschlagen. Daß diese Farbe dem zweisäurigen Salz des holochinoiden Farbstoffs entspricht, geht daraus hervor, daß ihr Ton auch beim raschen Verdünnen mit viel Eiswasser zunächst unverändert bleibt. Sehr schnell tritt jedoch auch bei 0° eine Verfärbung nach schmutzig blau und Bildung des auch mit Eisenchlorid erhaltenen Zeretzungsproduktes ein. Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, daß Salze des Monamino-methyl-phenazthioniums nur in konzentriert-sauren Lösungen eine relative Beständigkeit zeigen. Über die Wahrscheinlichkeit *para*-chinoider Konstitution dieser Salze ist weiter unten einiges ausgeführt. Sie in fester Form zu isolieren, ist uns bisher nicht gelungen.

### 3-Acetamino-N-methyl-thiodiphenylamin.



Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Monamin-Chlorhydrat und entwässerten Natriumacetats wurden mit 5 Tln. Essigsäure-anhydrid übergossen, eben zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit Wasser das über-

schüssige Anhydrid zerstört und der nach genügender Verdünnung ausgefallene, aus weißen Nadelchen bestehende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

Farblose, bei 169° schmelzende Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich sind. Sie wurden bei 100° getrocknet.

$C_{13}H_{14}N_2SO$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.10.

Merichinoider Farbstoff aus dem acetylierten Monamin.

Die Salze dieser Reihe sind ganz beständig und ohne Schwierigkeit in festem, schön krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Man geht am besten vom Eisenchlorid-Doppelsalz aus, welches man wie folgt darstellen kann: Man erwärmt das Acetyl-derivat mit der zum Lösen gerade notwendigen Menge Eisessig auf 50—60°, kühlt ab und versetzt allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Eisenchlorid Lösung, die vorher mit dem doppelten Volum Eisessig vermischt wurde. Die Flüssigkeit färbt sich tief blauschwarz, zunächst ohne Niederschlag, sobald aber die zugesetzte Menge Eisenchloridlösung eine bestimmte Grenze überschreitet, bilden sich Krystalle, die schließlich die Lösung breiartig werden lassen. Nach beendeter Ausscheidung und Zusatz von noch etwas Eisenlösung saugt man ab und wäscht zuerst mit Eisessig, schließlich mit etwas Äther nach. Auf dem Filter bleibt eine Krystallmasse schwarzer Nadelchen, während das Filtrat nur wenig farbig ist.

In Wasser lösen sich diese Krystalle schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig und leicht zu einer wie gewöhnliche schwarze Tinte aussehenden Flüssigkeit, ohne daß von Hydrolyse etwas zu merken wäre. Wir haben jedoch dieses Salz nicht analysiert, sondern durch Hinzufügen der nötigen Menge verdünnter Überchlorsäure in das im Überschuß fast unlösliche, feine blauschwarze Nadelchen bildende Perchlorat übergeführt. In Wasser löst sich dieses nicht leicht mit der beschriebenen Tintenfarbe. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{30}H_{28}N_4S_2Cl_2O_{10}$ . Ber. Cl 9.61. Gef. Cl 9.94.

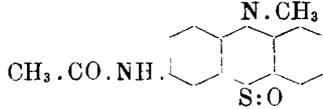
Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von Wasser schwärzlich-blauviolett.

Zur Darstellung des Chloroplatinats haben wir die Lösung des Eisendoppelsalzes direkt mit Platinchlorwasserstoff gefällt, erhielten jedoch so ein eisenhaltiges Produkt. Nachdem wir das Eisen dem durch Veraschen des Salzes erhaltenen Platin durch wiederholtes Auskochen mit konzentrierter Salzsäure möglichst entzogen hatten, betrug der Pt-Gehalt noch 19.87 %, während sich für  $C_{20}H_{22}N_4S_2O_2PtCl_6$  20.65 % Pt berechnen.

Will man reines Chloroplatinat darstellen, so geht man zweckmäßig vom Perchlorat aus. Das Chloroplatinat ist in Wasser ganz unlöslich.

Daß hier trotz des auch auf einsäuriges holochinoides Salz stimmenden Säuregehalts merichinoide Salze vorliegen, ist im folgenden Kapitel bewiesen.

### 3-Acetamino-*N*-methyl-thiodiphenylamin-sulfoxyd.



Wenn man die kirschrote Lösung des beschriebenen merichinoiden Perchlorats in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Spur Wasserstoffsulfoxyd versetzt, so wird der Ton trüber unter gleichzeitiger starker Zunahme der Intensität. Fährt man mit dem Zusatz fort, bis keine weitere Änderung des Farbtons mehr beobachtet wird, so ist die Lösung dichroitisch und zwar in dünner Schicht rosafarben, in dicker violettblau geworden. Versetzt man jetzt mit viel Eiswasser, so tritt fast völlige Entfärbung ein. Die Erscheinung entspricht derjenigen, die man beobachtet, wenn man zur konzentriert-schwefelsauren oder überchlorsauren olivgrünen Lösung des holochinoiden Methylphenazthioniums viel Wasser fügt, wobei sich die anfangs rote Lösung ebenfalls entfärbt unter Bildung des Sulfoxyds. Daß beide Vorgänge tatsächlich analog sind, geht daraus hervor, daß sich das unten beschriebene 3-Acetamino-*N*-methyl-thiophenylamin-sulfoxyd mit derselben Farbe, dichroitisch rosa nach blau, in konzentrierter Schwefelsäure löst und auf Wasserzusatz dann entfärbt wird. Hierdurch wird klar, daß die vorstehend beschriebenen tintenfarbigen Salze merichinoid sind, da sie durch weitere Oxydation in den ganz andere Eigenschaften zeigenden holochinoiden Zustand übergehen. Auch die nachstehend beschriebenen, bei der Darstellung des Sulfoxyds auftretenden Erscheinungen sind im Einklang mit den gemachten Annahmen.

Versetzt man nämlich die konzentriert-essigsäure Lösung des 3-Monacetamino-*N*-methyl-thiodiphenylamins vorsichtig in Anteilen mit einer wäßrigen Natriumnitrit-Lösung, so erhält man zuerst unter Entwicklung von Stickoxydgas die tintenfarbene Chinhydrone-Salzlösung, aber bei weiterem vorsichtigem Zusatz schließlich fast völlige Entfärbung. Bei genügendem Gehalt an fester Substanz beginnt bald eine Krystallisation fast farbloser Krystallkörner, die aus dem gesuchten Sulfoxyd bestehen.

Es soll nicht unterlassen werden, auf die schon wiederholt beobachtete und hier ganz auffallend in Erscheinung tretende Tatsache

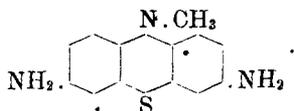
hinzuweisen, daß merichinoide Basen stärker sind, sowohl als die zugehörigen Leukokörper, wie auch die entsprechenden Holochinoide. Nur dem merichinoiden Zustand entspricht hier die Existenz eines Acetats, während sich die beiden anderen mit Essigsäure durchaus nicht verbinden. Genau das gleiche Verhalten ist früher schon gelegentlich der Darstellung des Sulfoxyds des *N*-Methyl-thiodiphenylamins durch Oxydation mit Nitrit in Eisessiglösung beobachtet worden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit, woraus sich die oft auffallende Beständigkeit vieler merichinoider Salze erklärt.

Das wie erwähnt dargestellte Sulfoxyd wurde zur Reinigung aus einem Gemisch von 3 Tln. Benzol und 1 Tl. Alkohol umkristallisiert und so in Kryställchen erhalten, die sich gegen 235° unter Zersetzung schwärzten, ohne zu schmelzen. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.



In heißem Wasser wenig, in kaltem fast unlöslich. Die dichroistische (rosa nach violettblaue) Lösung in konzentrierter Schwefelsäure des holochinoiden Farbsalzes wird durch Wasser entfärbt, indem Sulfoxyd entsteht.

### 3.6-Diamino-*N*-methyl-thiodiphenylamin,



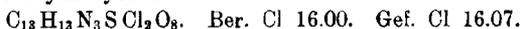
Wir stellten das Dichlorhydrat dieser Base aus dem Dinitrokörper genau nach demselben Verfahren dar, welches zur Darstellung des 3-Monamins gedient hatte. Um es ganz zinnfrei zu erhalten, genügt es, das trockne, noch etwas Zinn enthaltende Reduktionsprodukt in heißem ausgekochtem Wasser zu lösen, zu filtrieren und nochmals mit etwas rauchender Salzsäure zu fällen. Man erhält so farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich im Licht und an der Luft oberflächlich durch Oxydation grau färben.

### Chinoides Oxydationsprodukt des Diamins.

Oxydationsmittel färben die wäßrige Salzlösung des Diamins bei gewöhnlicher Temperatur intensiv grünstichig blau<sup>1)</sup>. Der Farbstoff kann ohne Schwierigkeit als Perchlorat isoliert werden, wenn man wie folgt verfährt: Man versetzt die mit Eiswasser gekühlte, frisch

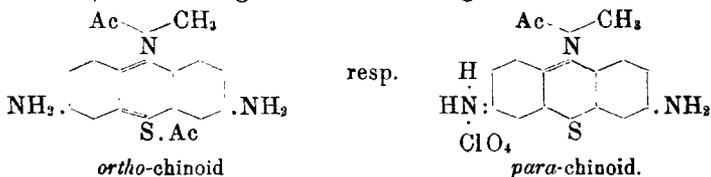
<sup>1)</sup> Bereits von A. Bernthsen beobachtet.

bereitete Lösung des Diamin-Chlorhydrats zuerst mit nicht zu wenig verdünnter Überchlorsäure und dann unter Umschütteln mit filtrierter konzentrierter Eisenchloridlösung in geringem Überschuß. Sofort beginnt eine reichliche Krystallisation prächtig violettstichig kupferglänzender Blättchen, während sich die zuerst intensiv grünblau gewordene Lösung schnell entfärbt. Man saugt ab und wäscht zuerst mit ganz verdünnter Überchlorsäure und schließlich mit ganz wenig Wasser, welches den Farbstoff nicht unbedeutend löst. Wie die Analyse ergab, liegt hier ein Diperchlorat vor, welches sich in Wasser ohne Hydrolyse auflöst.



In kaltem Wasser ist das Salz mit prächtiger, etwas grünstichig blauer Farbe unverändert löslich, wird aber durch Kochen schnell zersetzt unter Verfärbung und Bildung unlöslicher Produkte. Zusatz von Natriumacetat zur kalten wäßrigen Lösung bewirkt keine sofortige Änderung, beim Erhitzen schnelle Zersetzung. Natriumcarbonat gibt sofort einen schwarzen Niederschlag, Natronlauge oder Ammoniak zuerst Entfärbung und dann Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rein grüner Farbe, welche durch rauchende Säure nicht modifiziert, aber auf Wasserzusatz blau wird. Da die blauen Salze zweisäurig sind, werden die grünen dem dreisäurigen Zustand entsprechen.

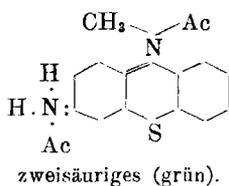
Die Bildung zweisäuriger wasserbeständiger Salze wird verständlich, wenn man sich klar macht, daß der Farbstoff, mag man ihn *ortho*- oder *para*-chinoid schreiben, immer zwei Oniumgruppen enthalten muß, wie die folgenden Formeln zeigen:



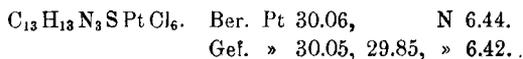
Interessant sind die optischen Beziehungen zum Lauthschen Violett. Dieses gibt bekanntlich leicht 3 Salzreihen, von denen nur die einsäurigen violett, hingegen die zweisäurigen grünblau und die dreisäurigen grün sind. Die grünblauen zweisäurigen, welche in der Nuance den zweisäurigen des *N*-Methylderivats gleichen, werden im Gegensatz zu letzteren schon durch wenig Wasser völlig hydrolysiert und zwar offenbar deshalb, weil Lauthsches Violett nur eine Onium-Gruppe enthält. Wenn der früher gezogene Schluß richtig ist, daß die 3 bekannten Salzreihen des Violetts *para*-chinoid sind, so muß dieses auch für die entsprechenden des *N*-Methylderivats gelten.



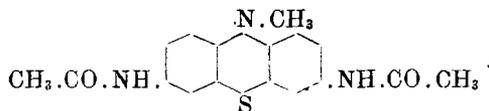
enthielte, sollte demnach nur eine Salzreihe geben, und zwar sollten dieses Dioniumsalze und von grüner Farbe sein. Wie man sieht, stimmt das Verhalten, welches beim chinoiden Oxydationsprodukt des 3 Monamino *N*-methyl-thiodiphenylamins beobachtet und weiter vorn beschrieben worden ist, völlig mit dieser Folgerung überein. Dieses unbeständige grüne Salz wird also der folgenden *para*-chinoiden Formel entsprechen:



Versetzt man die wäßrige grünblaue Lösung des weiter oben beschriebenen Diperchlorats mit Platinchlorwasserstoff, so fällt ein Dichloroplatinat in Gestalt eines in Wasser unlöslichen, feinpulverigen, kupferglänzenden Niederschlages aus, dessen Analyse (bei 110° getrocknet) die folgenden Zahlen ergab:



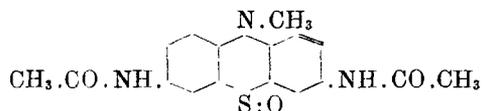
### 3.6-Diacetamino-*N*-methyl-thiodiphenylamin,



Diese Verbindung wurde aus dem Dichlorhydrat des Diamins durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat wie gewöhnlich dargestellt und durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol in Gestalt leichter, seidenglänzender, farbloser Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 265° gefunden wurde. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.



### 3.6-Diacetamino-*N*-methyl-thiodiphenylamin-sulfoxyd,



Das vorstehend beschriebene Diacetylderivat wurde in Eisessig in der Wärme gelöst, abgekühlt und tropfenweise mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumnitrit-Lösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte

sich zuerst intensiv dunkelgrün unter Bildung von Chinhydrone-Salz und entfärbte sich darauf nach Zusatz eines geringen Überschusses fast vollkommen. Auch hier ist das Acetat der merichinoiden Base existenzfähig, während das holochinoide spontan in Sulfoxyd und Essigsäure zerfällt. Nach Verdünnen der entfärbten Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser und Abtupfen des größten Teiles der Säure mit festem Natriumbicarbonat fällt das Sulfoxyd langsam in Gestalt eines krystallinischen Pulvers aus. Es wurde nach 12-stündigem Stehen abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem es nicht gerade leicht löslich ist, in Gestalt kleiner, schuppiger, fast ungefärbter Kryställchen rein erhalten, die sich, ohne zu schmelzen, bei ungefähr 270° zersetzen und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{17}H_{17}N_2SO_3$ . Ber. N 12.24. Gef. N 11.77.

Konzentrierte und rauchende Schwefelsäure lösen mit fuchsinroter Farbe, welche auf Zusatz von wenig Eis in grünlich-blau und dann durch viel Wasser in violettblau übergeht.

Der dem Sulfoxyd entsprechende chinoide Farbstoff bildet danach 3 Salzreihen mit Säuren. Es ist dies sehr merkwürdig, da von dem acetylfreien Farbkörper nur zwei Salzreihen beobachtet werden konnten. Irgend welche Schlüsse, die Konstitution betreffend, daraus zu ziehen, soll nicht eher versucht werden, als bis eine größere Zahl vergleichbarer Analogiefälle bekannt geworden sein wird.

#### Merichinoide Salze aus 3.6-Diacetamino-*N*-methylthiodiphenylamin.

Versetzt man die Eisessiglösung des Diacetylderivats mit Eisenchlorid oder mit Brom unter Vermeidung eines Überschusses, so erhält man smaragdgrüne, schön krystallisierte Niederschläge merichinoider Salze, die offenbar dem weiter oben erwähnten grünen Acetat entsprechen. Ihre eingehende Untersuchung steht noch aus.

Lausanne, Januar 1918, Organ. Lab. der Universität.