

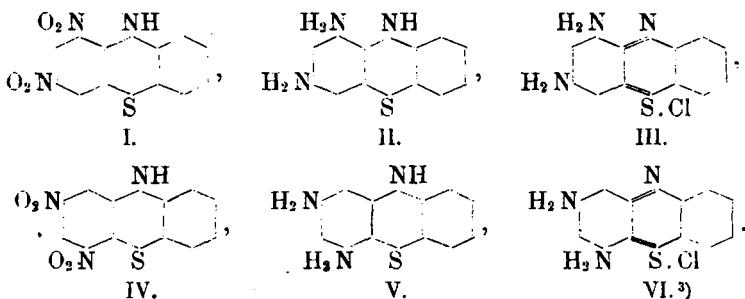
insbesondere aber mit der von G. Meyer<sup>1)</sup> gefundenen Darstellung der primären Arsinsäuren aus Natriumarsenit und Halogenalkyl: er stellt sich als eine erhebliche Erweiterung dieser Meyerschen Reaktion dar.

**144. R. Mitsugi, H. Beyschlag und Richard Möhau:  
Zur Kenntnis der Thiazine.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbercotechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 23. März 1910.)

In einer Abhandlung<sup>2)</sup>, betitelt: »Über die Konstitution der Oxazin-Farbstoffe und den vierwertigen Sauerstoff« hat F. Kehrmann ein Dinitro-phenthiazin beschrieben, welches, aus *o*-Amino-thiophenol-chlorhydrat durch Einwirkung von Pikrylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat entstehend, nach seiner Ansicht die Formel I besitzt. Dieses wandelt sich durch Reduktion in das Di-aminophenthiazin (Formel II) um, das durch Oxydation in ein Isomeres des Thionins oder Lauthschen Violetts (Formel III), ein Di-amino-phenazthioniumchlorid, übergeht.



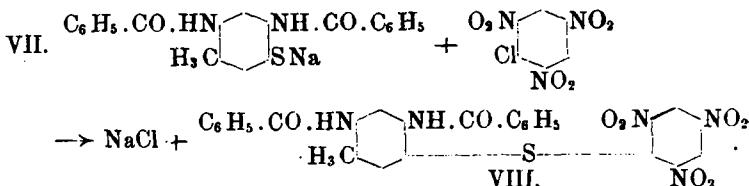
Im Folgenden glauben wir bewiesen zu haben, daß den erwähnten Verbindungen bzw. die Formeln IV, V und VI zuzuschreiben sind, wonach der Eingriff des Chloratoms des Pikrylchlorids nicht,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **16**, 1440 [1883]; vgl. auch Dehn und McGrath, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 347–361 [1906].

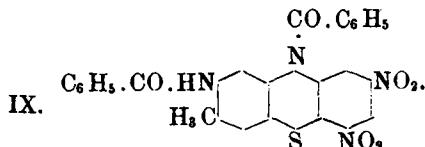
<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 2601 [1900].

<sup>3)</sup> Die Lage der *o*-chinoiden Bindungen ist in den folgenden Formeln willkürlich angenommen. Vergl. hierzu die Abhandlung in der Zeitschrift f. Farbenindustrie **1902**, 313.

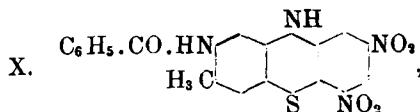
wie Kehrmann annimmt, in der Amino-, sondern in der Sulphydrylgruppe des *o*-Amino-thiophenols stattgefunden hat. Läßt man nämlich auf das Natriumsalz des Dibenzoyl-*m*-diamino-*m*-thiokresols (1-Methyl-2,4-dibenzoyldiaminophen-5-thiols) Pikrylchlorid im Verhältnis gleicher Moleküle einwirken, so entsteht ein Trinitrophenyl-dibenzoyl-diaminotolyl-sulfid nach der Gleichung:



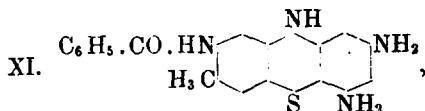
Dieses Sulfid löst sich in der Kälte in alkoholischer Natronlauge mit blutroter Farbe und bildet neben Natriumnitrit ein Dinitro-pheno-dibenzoyl-aminotoluthiazin von der Zusammensetzung:



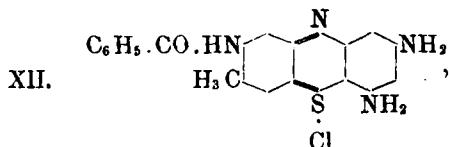
Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird die am Thiazinstickstoff haftende Benzoylgruppe abgespalten. Bei der Reduktion geht die so gewonnene Monobenzoylverbindung:



in Diaminopheno-benzoylaminotoluthiazin:



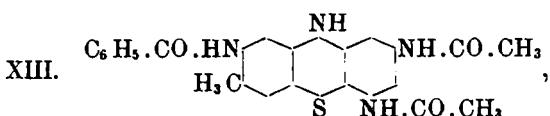
über, das durch Oxydation in ein Diaminopheno-benzoylaminotoluazthioniumchlorid:



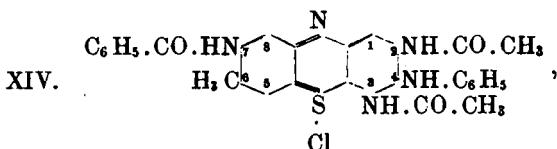
übergeführt wird.

Die Eigenschaften dieses sich im Alkohol mit gelblicher Farbe lösenden Azthioniumchlorids sind denjenigen des oben erwähnten Diaminophen-azthioniumchlorids ganz analog. Es bildet gleichfalls ein in Wasser fast unlösliches (braunschwarzes) Platindoppelsalz und ein in Wasser unlösliches (dunkelbraunes) Bichromat.

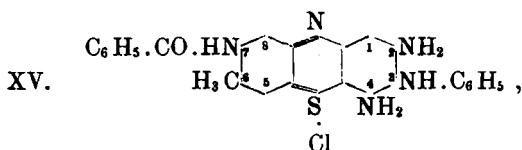
Sein Diacetyl derivat:



verwandelt sich in Gegenwart von Anilin, ähnlich dem Diacetamino-phenthiazin Kehrmanns<sup>1)</sup>, durch Eisenchlorid in das 2,4-Diacet-diamino-3-anilinophen-7-benzoylamino-6-toluazthionum-chlorid:



welches durch Kochen mit Salzsäure das 2,4-Diamino-3-anilino-pheno-7-benzoylamino-6-toluazthionumchlorid:



liefert.

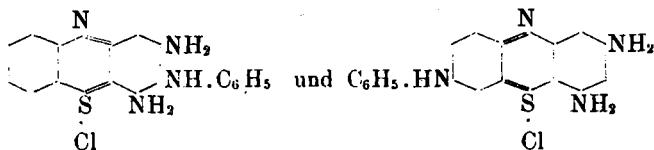
Auffallend ist die Haftenergie der Benzoylgruppe am Stickstoff der dem Methyl benachbarten substituierten Aminogruppe.

Gleich dem nicht acetylierten Diaminophen-azthioniumchlorid Kehrmanns<sup>2)</sup> (Formel VI) ist auch das Diaminopheno-benzoyl-aminotolu-azthionumchlorid (Formel XII) nicht befähigt, ein Wasserstoffatom gegen Aminreste auszutauschen. Kehrmann nimmt an, daß die Anilinogruppe beim Eintritt in das Diaminophen-azthioniumchlorid das zum Thiazinstickstoff paraständige Wasserstoffatom des unsubstituierten Benzolkerns ersetze, während doch auch hier die Möglichkeit besteht, daß das zwischen den beiden Aminogruppen befindliche

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 322, 60.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 322, 59.

Wasserstoffatom das reaktionsfähige ist. Zwischen den beiden hier-nach nun in Frage kommenden Formeln



lässt sich gegenwärtig eine Entscheidung nicht treffen.

### Experimenteller Teil.

**Trinitrophenyl-dibenzoyldiaminotolyl-sulfid, C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S**  
(Formel VIII).

15.2 g fein pulverisiertes Dithiotetrabenzoyle-m-toluylendiamin<sup>1)</sup> (entsprechend 1 Mol. und einem Plus von 5%) wurden in 200 ccm Wasser suspendiert, nach Zusatz von 11 g Schwefelnatrium (entsprechend 2 Mol. und einem Plus von 10%) so lange gekocht, bis fast alles in Lösung gegangen war. Als dann wurde schnell abfiltriert und das Filtrat direkt in etwa 300 ccm gesättigte Kochsalzlösung hineinlaufen gelassen. Die Masse verdickte sich breiartig unter Ausscheidung des gelben, kristallinischen Natriumsalzes des Dibenzoyl-m-diamino-m-thiokresols. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Kochsalzlösung gewaschen und in 200 ccm heißem, 95-prozentigem Alkohol aufgelöst. Währenddessen wurde die Pikrylchloridlösung vorbereitet, indem 10 g Pikrylchlorid (2 Mol.) in 100 ccm warmem Alkohol gelöst wurden. Unter Röhren wurde die erstere mit der letzteren Lösung allmählich vereinigt. Zuerst entstand eine orangegelbe Färbung, dann schieden sich fast momentan orangegelbe Krystalle aus. Die abgesaugte Verbindung wurde erst mit Alkohol und dann mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen. Ausbeute 19 g (entsprechend 82% der Theorie). Das Produkt ist für weitere Verarbeitung genügend rein. Für die Analyse wurde es aus Eisessig umkristallisiert und bei 110° getrocknet.

0.1663 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 745.6 mm). — 0.4685 g Sbst.: 0.1932 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 12.22, S 5.59.

Gef. » 12.41, » 5.65.

Die Verbindung schmilzt bei 234° unter Zersetzung, ist in Äther, Benzol und Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Eisessig, sehr leicht löslich in Nitrobenzol.

**Dinitropheno-dibenzoyl-aminotoluthiazin, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S**  
(Formel IX).

11.5 g Trinitrophenyl-dibenzoyldiaminotolyl-sulfid wurden in 300 ccm 95-prozentigem Alkohol fein verteilt und unter Schütteln mit 2 ccm Natronlauge (40° Bé) gemischt. Unter Auftreten einer blutroten Farbe ging zuerst

<sup>1)</sup> G. Schultz und H. Beyschlag, diese Berichte 42, 750 [1909].

alles momentan in Lösung, dann schieden sich nach und nach gelbbraune Krystalle aus. In dem Augenblick, wo die Flüssigkeit eine bräunlich-violette Farbe anzunehmen begann, wurden die Krystalle abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Ausbeute 9.5 g (90% der Theorie). Die aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung wurde nach dem Trocknen bei 110° analysiert.

0.1671 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 758.1 mm). — 0.3516 g Sbst.: 0.1535 g BaSO<sub>4</sub>.



Gef. » 10.81, » 5.99.

Die Verbindung bildet aus Eisessig bräunlichgelbe, glänzende Tafeln, welche bei 241° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig.

Kocht man sie in alkoholischer Natronlauge, so geht sie mit blauvioletter Farbe in Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser Dinitropheno-benzoylamino-toluthiazin abscheidet, das auch direkt bei dieser Behandlung aus Trinitrophenyl-dibenzoyldiaminotolyl-sulfid entsteht.

**Dinitropheno-benzoylamino-toluthiazin, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S**  
(Formel X).

11.5 g Trinitrophenyl-dibenzoyldiaminotolyl-sulfid wurden in 300 ccm heißem, 95-prozentigem Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 6 ccm Natronlauge (40° Bé) auf dem Wasserbad so lange gekocht, bis das sich zunächst bildende Dinitropheno-dibenzoylamino-toluthiazin wieder vollständig in Lösung gegangen war, was ungefähr eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Dann wurde die blauviolette, alkoholische Lösung abgekühlt, allmählich mit etwa 300 ccm Wasser verdünnt und der fein krystallinische Niederschlag abgesaugt. Das so erhaltene schwarzviolette Pulver wog 7.5 g (entsprechend einer Ausbeute von 95% der Theorie).

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Aceton sehr schwer löslich, etwas leichter in Benzol und Eisessig, sehr leicht löslich in Nitrobenzol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisieren tief schwarzviolette, glänzende Prismen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0.1261 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 749 mm). — 0.8565 g Sbst.: 0.2015 g BaSO<sub>4</sub>.



Gef. » 13.45, » 7.76.

**Diaminopheno-benzoylamino-toluthiazin, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S**  
(Formel XI).

Die Reduktion zu dieser Verbindung vollzieht sich am leichtesten, wenn man das aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällte Dinitropheno-benzoylamino-toluthiazin noch im feuchten Zustande weiter verarbeitet. Das aus

10.5 g Trinitrophenyl-dibenzoyldiaminotolyl-sulfid dargestellte Dinitroprodukt wurde nach Suspension in 300 ccm Alkohol mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) und 30 g Zinnchlorür versetzt und etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Das von ungelöst bleibenden, schwarzflockigen Verunreinigungen getrennte Filtrat wurde auf ein Drittel seines Volumens eingeengt. Beim Erkalten erstarrte es zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand in 350 ccm verdünnter Salzsäure kochend gelöst und mit 300 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Zunächst erfolgt eine Trübung oder eine amorphe, gelatinöse Ausscheidung, welche beim Erwärmen verschwindet.

Beim sehr langsamen Abkühlen krystallisieren schwach gelb gefärbte, konzentrisch gruppierte, lange Nadeln eines Zinnchloriddoppelsalzes von der Zusammensetzung  $(C_{20}H_{18}ON_4S \cdot HCl)_4 \cdot SnCl_4 + H_2O$ . Diese wurden abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Ausbeute 5 g.

0.1670 g Sbst.: 0.3131 g  $CO_2$ , 0.0763 g  $H_2O$ . — 0.3871 g Sbst.: 0.2498 g  $AgCl$ . — 0.1345 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{80}H_{78}O_5N_{16}S_4Cl_8Sn$ . Ber. C 51.23, H 4.19, N 11.97, Cl 15.14.  
Gef. » 51.13, » 5.11, » 11.82, » 15.96.

Dieses Zinndoppelsalz ist ziemlich leicht veränderlich, schon durch den Luftsauerstoff oxydiert es sich unter Grünfärbung. In Wasser und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

#### Diaminopheno-benzoylamino-toluazthioniumchlorid, $C_{20}H_{17}ON_4SCl$ (Formel XII).

3 g obigen Zinndoppelsalzes wurden in 250 ccm Alkohol gelöst, mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) gemischt und tropfenweise mit soviel konzentrierter Eisenchloridlösung versetzt, bis plötzlich eine massenhafte Ausscheidung eintrat. Dann wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei fast alles wieder in Lösung ging, und erkalten gelassen. Dabei fielen glänzende, tief schwarzviolette Prismen eines Eisendoppelsalzes von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{17}ON_4SCl_4 \cdot FeCl_3 + H_2O$  aus. Ausbeute 3 g. Sie wurden aus Eisenchlorid und salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

0.1576 g Sbst.: 0.2389 g  $CO_2$ , 0.0577 g  $H_2O$ . — 0.1395 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 751.6 mm). — 0.2042 g Sbst.: 0.1998 g  $AgCl$ . — 0.6893 g Sbst.: 0.0918 g  $Fe_2O_3$ .

$C_{20}H_{17}O_2N_4SCl_4Fe$ . Ber. C 41.60, H 3.32, N 9.71, Cl 24.58, Fe 9.68.  
Gef. » 41.34, » 4.09, » 9.76, » 24.21, » 9.32.

Das Eisendoppelsalz ist in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich mit gelblicher Farbe, in Äther und Benzol unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich leicht mit im durchfallenden Licht purpurroter, im auffallenden Licht dunkelgrüner Farbe. Ätzkali, Alkali-

carbonat, Ammoniak machen die Base frei, welche von Äther mit braunroter Farbe aufgenommen wird; Kohlensäure fällt das Carbonat der Base aus der ätherischen Lösung in dunkelbraunen Flocken aus.

**Diacetylaminopheno-benzoylamino-toluthiazin,**  
 $C_{21}H_{22}O_3N_4S$  (Formel XIII).

Das im Vakuum getrocknete Zinndoppelsalz des Diaminopheno-benzoylamino-toluthiazins läßt sich durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat leicht und quantitativ acetylieren. Die Acetylverbindung wurde dadurch gereinigt, daß man das schwach grün gefärbte Produkt in Eisessig auflöste. Beim Ausspritzen mit Wasser fallen schwachgelbe, lange Nadeln aus.

0.1474 g Sbst.: 16.2 ccm N ( $20^\circ$ , 759.5 mm).

$C_{21}H_{22}O_3N_4S$ . Ber. N 12.56. Gef. N 12.50.

**Diacetylamino-anilinopheno-benzoylamino-toluazthioniumchlorid,**  $C_{30}H_{26}O_3N_5SCl$  (Formel XIV).

Die alkoholische Lösung obiger Acetylverbindung (1 Mol.) wurde mit Anilinchlorhydrat (3 Mol.) und überschüssiger wäßriger Eisenchloridlösung gemischt, wobei sofort eine hellgrüne Färbung eintrat, und auf  $50\text{--}60^\circ$  unter zeitweisem Schütteln so lange erwärmt, bis sie eine rotviolette Farbe angenommen hatte. Dann wurde sie mit Wasser verdünnt und etwas Kochsalz hinzugefügt. Hierdurch schied sich ein schwarzer Niederschlag aus. Derselbe wurde in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel dann ein feines, schwarzes, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde bei  $110^\circ$  getrocknet.

0.092 g Sbst.: 10.3 ccm N ( $22^\circ$ , 753.9 mm).

$C_{30}H_{26}O_3N_5SCl$ . Ber. N 12.25. Gef. N 12.51.

Der Farbkörper ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich schwer mit rotvioletter Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelolivbrauner Farbe, die beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser violettblau wird; beim weiteren Verdünnen mit Wasser scheiden sich dunkelviolette Flocken aus. In alkoholischer Lösung machen Ätzkali, Alkalicarbonat und Ammoniak die Base frei, welche in Äther mit rötlichbrauner Farbe löslich ist.

**Diamino-anilinopheno-benzoylamino-toluazthionium-chlorid,**  $C_{26}H_{22}ON_5SCl$  (Formel XV).

2 g obigen Farbkörpers wurden mit etwa 200 ccm Alkohol erwärmt und nach Zugabe von 50 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Da die Lösungsfarbe sich fast gar nicht ändert, so läßt sich das Ende der Reaktion nur daran erkennen, daß eine Probe beim Übersättigen mit Alkalicarbonat oder Ammoniak eine blaue, nicht aber eine dunkelrote, flockige Ausscheidung gibt. Man filtriert dann

die Lösung, verdünnt sie mit Wasser und macht sie mit Ammoniak alkalisch; so erhält man einen reichlichen blauen Niederschlag. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung mit verdünnter Kochsalzlösung versetzt. Beim Erkalten fiel ein blauschwarzes, krystallinisches Pulver aus, welches bei  $110^{\circ}$  getrocknet wurde.

0.1463 g Sbst.: 19.1 ccm N ( $21^{\circ}$ , 752 mm).

$C_{26}H_{22}ON_5SCl$ . Ber. N 14.36. Gef. N 14.63.

Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit blauvioletter, in Gegenwart von etwas Salzsäure mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn dunkelgrün; beim Verdünnen mit Wasser entsteht erst eine blaue Lösung, dann scheidet sich ein bräunlich-violetter Niederschlag aus. Alkalicarbonat und Ammoniak sind nicht fähig, aus dem Chlorid die Base frei zu machen. Dadurch unterscheidet sich dieses Farbsalz von seinem Diacetyllderivat.

146. Emil Fischer und Géza Zemplén: Über  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -guanido-capronsäure.

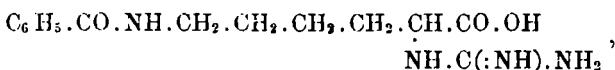
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. März 1910.)

Die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Mitteilung des Hrn. S. P. L. Sörensen<sup>1)</sup>: »Über die Synthese des *d,l*-Arginins usw.« nötigt uns, einige auf das gleiche Ziel gerichtete Versuche zu beschreiben, obschon die Resultate noch recht unvollständig sind.

Während Sörensen die beiden isomeren Benzoylornithine mit Cyanamid kombinierte, haben wir zur Einführung der Guanidogruppe die Bromverbindungen benutzt und diese mit Guanidin behandelt in derselben Weise, wie H. Ramsay<sup>2)</sup> die gewöhnlichen  $\alpha$ -Bromfettsäuren in Guanidosäuren verwandelte.

Am leichtesten sind wir zum Ziel gelangt bei der Benzoyl- $\epsilon$ -amino- $\alpha$ -bromcapronsäure. Durch eine konzentrierte wäßrige Lösung von Guanidin wird sie ziemlich glatt in die schwer lösliche und gut krystallisierende Benzoyl- $\epsilon$ -amino- $\alpha$ -guanido-capronsäure.



verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **43**, 643 [1910].

<sup>2</sup> Diese Berichte **41**, 4385 [1908]; **42**, 1137 [1909].