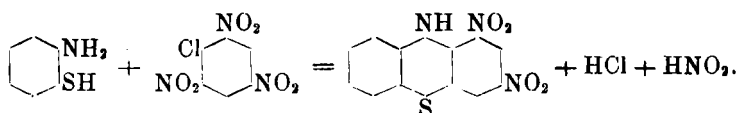


369. F. Kehrman und Olga Nossenko: Über Nitro-Derivate des Thiodiphenylamins.

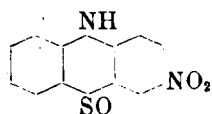
(Eingegangen am 13. August 1913.)

Bis jetzt kennt man mit Sicherheit nur ein Nitroderivat des Thiodiphenylamins, nämlich das Dinitro-Derivat-1.3¹⁾.

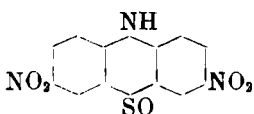
Es entsteht aus *o*-Amino-thiophenol und Pikrylchlorid, entsprechend der Gleichung:



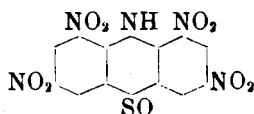
Die Einwirkung von Salpetersäure auf Thiodiphenylamin führt nach Bernthsen²⁾ nicht zu Nitro-Derivaten desselben, sondern zu nitrierten Thiodiphenylamin-sulfoxyden. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen so mindestens 3 verschiedene Derivate und zwar das 3-Nitro-Derivat (Formel I), das 3.6-Dinitro-Derivat (Formel II)



I.



II.



III.

und ein isomeres Di-Derivat von bisher unbekannter Konstitution.

Wie S. Smiles und E. de Barry-Barnett³⁾ gefunden haben, kann man durch energisches Nitrieren noch höher nitrierte Sulfoxyde herstellen; sie haben ein Tetranitro-Derivat in wahrscheinlich nicht ganz einheitlichem Zustande⁴⁾ erhalten. Ihm kommt sehr wahrscheinlich, wie später gezeigt werden wird, die symmetrische Formel III zu.

Während die Nitro-thiodiphenylamin-sulfoxyde hell- bis citronengelbe, gut krystallisierende Körper sind, welche sich in Laugen mit blutroter bis gelbroter Farbe lösen, ist das einzige, bisher bekannte Nitro-thiodiphenylamin dunkelrotbraun und gibt blauviolette, alkalische Lösungen.

Vom analogen Phenazoxin sind dagegen bereits mehrere Nitro-Derivate bekannt⁵⁾; rotbraun bis orangerot gefärbte Körper, welche mit Alkalien Salze geben, deren Farbe zwischen violett und blaugrün schwankt. Den Sulfoxyden entsprechende Derivate scheinen in der Azoxin-Reihe nicht zu existieren.

¹⁾ B. 32, 2605 [1899]. ²⁾ A. 230, [1885]. ³⁾ Soc. 95, 1261 [1909].

⁴⁾ Vergl. den experimentellen Teil.

⁵⁾ Kehrman und Saager, B. 36, 475 [1903].

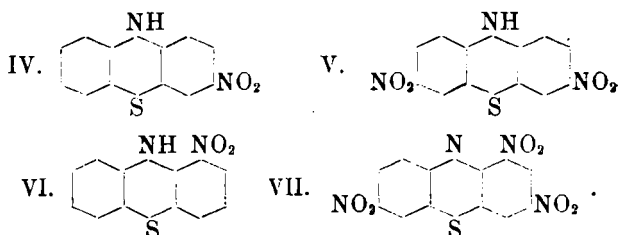
Wir hielten es für wünschenswert, einige neue Nitro-Derivate des Thiodiphenylamins darzustellen, um sie mit den entsprechenden Phenazoxin-Derivaten zu vergleichen. Die Ausführung der Idee, sie aus den bekannten Nitro-sulfoxyden durch Entfernung des an Schwefel gebundenen Sauerstoffs zu erhalten, stieß anfangs auf Schwierigkeiten, da die gebräuchlichen Reduktionsmittel entweder versagten oder aber die Nitro-Gruppen gleichzeitig reduziert wurden.

Wir fanden schließlich, daß die Reduktion in dem gewünschten Sinne verläuft, wenn man Mineralsäure in Gegenwart von Alkohol oder Eisessig auf die Nitro-sulfoxyde einwirken läßt. Als passende Kombinationen erwiesen sich Alkohol und Schwefelsäure, Alkohol und Salzsäure, sowie besonders Eisessig und Salzsäure. Bei Anwendung des letztgenannten Gemisches entstehen neben Nitro-thiodiphenylaminen auch chlorierte Produkte und zwar kann die Chlorierung bis zur völligen Verdrängung der Nitro-Gruppen fortschreiten.

Aus dem von Bernthsen dargestellten 3-Nitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd entsteht mit Alkohol und Schwefelsäure neben viel verharzten Produkten in schlechter Ausbeute das 3-Nitro-thiodiphenylamin (Formel IV), während mit Eisessig-Salzsäure ziemlich glatt ein Chlor-nitro-thiodiphenylamin erhalten wird.

Aus dem ebenfalls von Bernthsen beschriebenen 3.6-Dinitro-thio-diphenylaminsulfoxyd bildet sich mit Eisessig und Salzsäure ziemlich viel 3.6-Dinitro-thiodiphenylamin (Formel V) neben beträchtlichen Mengen Tetrachlor-thiodiphenylamin.

Das 1-Nitro-thiodiphenylamin (Formel VI) erhielten wir durch Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol oder von dessen Disulfid auf 2.6-Dinitro-1-chlor-benzol.

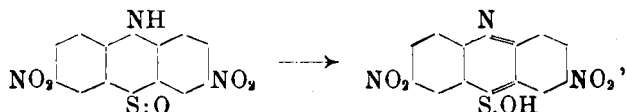


3.6-Dinitro-thiodiphenylamin entstand ferner in beträchtlicher Ausbeute durch Einwirkung von Natriumnitrit in der Kälte auf eine Suspension von Thiodiphenylamin in Eisessig. Nach dem gleichen Verfahren stellte der eine von uns gemeinsam mit Ringer¹⁾ aus 1.3-Dinitro-thiodiphenylamin ein Trinitro-thiodiphenylamin dar, welchem

¹⁾ Dissertation, Grenoble 1913 (Allier Frères).

sehr wahrscheinlich die Formel VII zukommt und welches in einer späteren Mitteilung zu beschreiben ist. Alle unsere Versuche, das von Smiles und Barnett¹⁾ beschriebene Tetranitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd in das zugehörige Tetranitro-thiodiphenylamin umzuwandeln, sind bisher resultatlos geblieben.

Während wir mit dem Studium der Einwirkung von Eisessig und Salzsäure auf Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd beschäftigt waren, wurde unsere Aufmerksamkeit durch eine Veröffentlichung von Hrn. Claasz²⁾ auf die bereits zitierte Arbeit von Smiles und Barnett gelenkt. Es stellte sich heraus, daß diese Forscher die Einwirkung von Mineralsäuren und Alkohol auf Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd und sein von Bernthsen erhaltenes Isomeres ebenfalls studiert, jedoch von den unsern völlig abweichende Resultate erhalten hatten. Nach ihrer Ansicht besteht die Reaktion in einer Umlagerung der Sulfoxyde in die isomeren Nitro-Derivate des Phenazthioniumhydroxyds, entsprechend beispielsweise folgendem Schema:



Ihr 3,6-Dinitro-phenazthioniumhydroxyd stimmt in den Eigenschaften völlig mit unserm 3,6-Dinitro-thiophenylamin überein, jedoch ergab ihre Analyse abweichende Resultate und stimmte auf Thioniumhydroxyd + 1 Molekül Wasser, welches auch bei 100° nicht entfernt werden konnte.

Dieser Widerspruch gab uns Veranlassung, die Versuche von Smiles und Barnett über die Einwirkung von Mineralsäure und Alkohol auf die Nitroderivate des Thiodiphenylamin-sulfoxyds zu wiederholen³⁾.

Hierbei zeigte es sich, daß die von den genannten Forschern vermeintlich dargestellten Nitro-Derivate des Phenazthioniumhydroxyds in Wirklichkeit gar nicht existieren. Was dafür gehalten wurde, sind Gemische der Nitro-thiodiphenylamine mit chlorierten oder oxydierten Nebenprodukten.

Im Übrigen ist die Existenzfähigkeit freier, nitrierter Azthionium-Basen, die aus den Versuchen von Smiles und Mitarbeitern hervorzugehen schien, durchaus unwahrscheinlich, wie im nachfolgenden

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 45, 1015 [1912].

³⁾ Wir bedauern es um so mehr, die Resultate von Hrn. Smiles und seinen Mitarbeitern nicht bestätigen zu können, als wir diesem Kollegen zu Dank verpflichtet sind für die Liebenswürdigkeit, mit der er uns seine sämtlichen, die Frage betreffenden Separat-Abzüge zur Verfügung gestellt hatte.

experimentellen Teil ausgeführt ist. Die genannten Forscher werden ihre experimentellen Angaben einer sehr gründlichen Revision unterziehen müssen, da es sehr wahrscheinlich, wenn nicht gewiß ist, daß ihr oben erwähnter Grundirrtum eine Anzahl anderer nach sich gezogen hat.

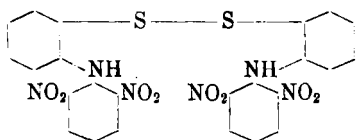
Experimenteller Teil.

1-Nitro-thiodiphenylamin (Formel VI des allgemeinen Teils).

Wir haben diesen Körper aus 1.2.6-Dinitro-chlor-benzol und *o*-Amino-thiophenol oder anstatt des letzteren, dessen Oxydationsprodukt in im allgemeinen wenig befriedigender Ausbeute erhalten. Wendet man *o*-Amino-thiophenol und Alkohol als Lösungsmittel an, so entsteht infolge Einwirkung der Luft immer zuerst das Disulfid, welches sich alsdann mit dem Dinitrochlorbenzol kondensiert. Wir haben deswegen in der Folge immer das Disulfid angewandt, welches man nach Blanksma¹⁾ in guter Ausbeute erhält.

Je 1 Mol. des letzteren, 2 Mol. Dinitro-chlor-benzol und 2 Mol. Natriumacetat wurden mit soviel Alkohol vermischt, daß in der Wärme alles in Lösung geht und das Gemisch während zweimal 24 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit viel Wasser versetzt, aufgeköcht und abgekühlt, wodurch die wasserlöslichen Salze entfernt wurden. Der harzartige, braunrote Rückstand wurde so oft wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen, bis fast nichts mehr in Lösung ging und die vereinigten alkoholischen Extrakte fraktioniert mit Wasser gefällt, wodurch zuerst das Kondensationsprodukt als rotbrauner Niederschlag ausfiel und abgesaugt wurde. Die wäßrig-alkoholische Lauge enthält unangegriffenes Dinitro-chlor-benzol.

Der Niederschlag, welcher hauptsächlich aus dem Di-(dinitro-phenyl-amino)-diphenyldisulfid,



besteht, wurde mit einem Gemisch von 2—3 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol zum Sieden erhitzt und vorsichtig mit krystallisiertem Schwefelnatrium in konzentrierter, wäßriger Lösung versetzt, wobei fast alles mit violetter Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von Wasser trennt sich dann die Lösung in zwei Schichten, deren obere, benzolische, das Nitro-thiodiphenylamin enthält. Die mit Wasser gut gewaschene, durch den Scheidetrichter abgetrennte Benzolschicht wurde mit etwas Alkohol versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der schwarzviolette, krystallinische Rückstand wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt. Die

¹⁾ C. 1901, I, 1363.

Ausbeuten waren sehr unbefriedigend, jedoch führten wiederholte Versuche die Methode zu verbessern, nicht zum Ziel. Es wurden violettschwarze, glänzende Krystallblätter erhalten, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich, in Benzol leicht mit schmutzig rotvioletter Farbe löslich sind.

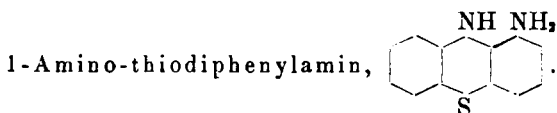
Der Schmelzpunkt wurde bei 111° gefunden. Konzentrierte Schwefelsäure löst braunrot, durch Verdünnen rotviolett. Der Körper wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{12}H_8N_2SO_2$. Ber. C 59.02, H 3.27, N 11.47.

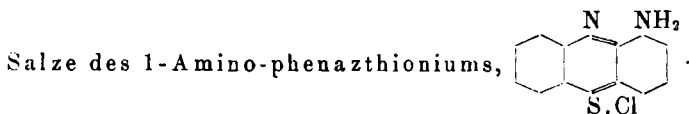
Gef. » 59.00, » 4.32, » 11.73.

Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Lösung läßt die Nuance so gut wie unverändert; die sauren Eigenschaften sind also schwach entwickelt.

Wir haben den vorstehend beschriebenen Nitrokörper durch Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure in das entsprechende Amin und dieses durch Oxydation mit Eisenchlorid in die Salze des 1-Aminophenazthioniums verwandelt.



Die Reduktion wurde nach demselben Verfahren ausgeführt, wie diejenige des analogen 1-Nitro-phenazoxins¹⁾. Das so erhaltene Chlorhydrat des 1-Amino-phenthiazins gleicht ganz dem Sauerstoff-Isologen; es bildet feine weiße, in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure fast unlösliche Nadelchen. Mit Rücksicht auf die geringen Ausbeuten haben wir, um Material zu sparen, den Körper vorläufig nicht analysiert, sondern oxydiert.



Zur Darstellung des Chlorids wurde $\frac{1}{2}$ g des vorigen in der gerade ausreichenden Menge siedenden, vorher ausgekochten Wassers gelöst, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert, rasch abgekühlt und mit einem geringen Überschuß klar filtrierter Eisenchloridlösung oxydiert. Die Lösung färbt sich sofort intensiv und rein grün, jedoch gelang ein Aussalzen des Chlorids nicht in befriedigender Weise. Das Platinchlorid-Doppelsalz dagegen erhielt man leicht beim Hineinfiltrieren der überschüssiges Eisenchlorid enthaltenden grünen Lösung in verdünnte Platinchlorwasserstoffsäure in Gestalt

¹⁾ B. 44, 3006 [1911].

eines graugrünen, schweren, deutlich krystallinischen Niederschlags. Er ließ sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen bei 100° ohne Zersetzung trocknen.



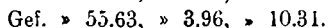
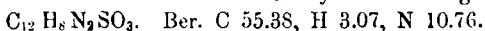
Die Lösungsfarbe dieser Salze ist fast die gleiche, wie diejenige der früher beschriebenen Azoxonium-Derivate analoger Konstitution. Da auch die entsprechende Azonium-Verbindung grün ist, so stimmt hier die Farbe völlig mit der Konstitution überein. Bei längerem Stehen der grünen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen tritt Verfärbung und Bildung eines schmutzig-violetten Niederschlags ein.

Wir haben ferner noch nach gewöhnlichem Verfahren ein Acetyl-Derivat des 1-Amino-thiodiphenylamins dargestellt, farblose, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmp. 174°. Oxydiert man dieses in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid, so beobachtet man zuerst das Auftreten einer dunkelgrünbraunen Farbe, welche innerhalb etwa einer Stunde über Braun in Blutrot übergeht. Auf Wasserzusatz entsteht dann ein roter, krystallinischer Niederschlag, welcher mit Rücksicht auf die beim isologen Oxonium-Derivat gemachten Erfahrungen, jedenfalls 1-Acetamino-phenazthion ist. Der Schmelzpunkt wurde bei 218° gefunden, jedoch konnte aus Mangel an Substanz noch keine Analyse ausgeführt werden. Die oben erwähnte grünbraune Farbe rührt von vorübergehend gebildetem 1-Acetamino-phenazthioniumsalz her.

3-Nitro-thiodiphenylamin (Formel IV des allgemeinen Teils).

Das 3-Nitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd ist von A. Bernthsen zuerst dargestellt, jedoch anscheinend nicht völlig frei von den daraus durch weiteres Nitrieren entstehenden Produkten erhalten worden. Wir haben nach folgendem Verfahren ein analysenreines Präparat dargestellt.

Eine heiß gesättigte Auflösung von Thiodiphenylamin in Eisessig wurde unter Schütteln rasch abgekühlt, wobei man einen Krystallbrei erhält, den man durch Zutropfen von konzentrierter Salpetersäure unter kräftigem Durchmischen eben wieder in Lösung bringt. Überläßt man darauf den Kolbeninhalt bei Zimmertemperatur einige Zeit selbst, so beginnt bald eine Krystallisation des Mononitro-Derivates, welche man nach 1 Stunde absaugt und etwas mit kaltem Eisessig und dann mit Wasser wäscht. Unter diesen Umständen bildet sich Dinitro-Derivat nur in geringer Menge und bleibt in den Mutterlaugen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper ganz rein erhalten und zur Analyse bei 110° getrocknet.



Er bildet citronengelbe, glänzende Blättchen, in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und noch mehr in Eisessig

löslich. Der Schmelzpunkt wurde nach vorheriger teilweiser Zersetzung bei ungefähr 278° gefunden. Verdünnte Natronlauge löst mit dunkelroter Farbe, welche viel bläulichiger ist, wie die Lösungsfarbe des 3,6-Dinitrokörpers. Die Natrium-Verbindung ist sehr wasserlöslich und konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid entstand ausschließlich das von A. Bernthsen entdeckte 3-Amino-phenazthioniumchlorid¹⁾.

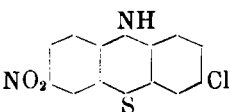
Zur Darstellung des 3-Nitro-thiodiphenylamins wurde das Sulfoxyd in Alkohol suspendiert (5 g in 200 ccm) und eine 30-prozentige Schwefelsäure hinzugefügt, bis schwache Rotfärbung den Beginn der Reaktion anzeigt. Dann wurde während etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden des Alkohols erwärmt. Hierbei färbt sich die Lösung dunkelbraunrot, während sich schwarze Flocken ausscheiden, die abfiltriert werden. Sobald die Intensität der rotbraunen Farbe ziemlich konstant erscheint, wird nochmals heiß filtriert, mit dem doppelten Volumen heißen Wassers versetzt und abgekühlt. Der flockige, voluminöse rotbraune Niederschlag wird abgesaugt, auf Tontellern getrocknet und im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Die gelbbraune Benzol-Lösung scheidet bei geeigneter Konzentration kleine, körnige, schwarzviolette Kryställchen ab, welche durch Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel gereinigt wurden.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

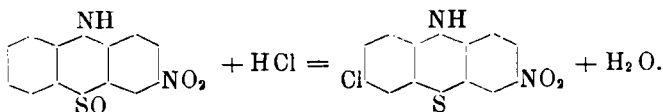
$C_{14}H_8N_2O_2S$. Ber. C 59.02, H 3.27, N 11.47.

Gef. » 58.78, » 2.73, » 11.54.

In Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht mit rotbrauner Farbe, schwieriger in Benzol mit gelbbrauner Farbe löslich. Auf Zusatz von Natronlauge färbt sich die alkoholische Lösung reinblau. Konzentrierte Schwefelsäure löst bräunlich-olivengrün, mit Wasser braun werdend. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 3-Amino-thiodiphenylamin. Der Schmelzpunkt wurde bei 218° gefunden.

3-Nitro-chlor-thiodiphenylamin, vielleicht 

entsteht in glatter Reaktion durch Einwirkung von Salzsäure in Eisessiglösung auf das 3-Mononitro-sulfoxyd, entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Auf die Mitteilungen von Pummerer und Gassner*), welche diesen Körper betreffen, behält sich der eine von uns vor, später zurückzukommen.

*) B. 46, 2310 [1913].

Die Bildungsweise läßt sich mit der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon vergleichen, wobei bekanntlich Chlor-hydrochinon entsteht.

Das Sulfoxyd wurde mit Eisessig zu einem dünnen Brei gemischt, etwas konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, wobei die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt und vorsichtig erwärmt. Man verhindert durch zeitweises Kühlen, daß die Umsetzung zu heftig wird. Sobald die gelben Partikelchen des Sulfoxyds verschwunden und an deren Stelle ein Magma schokoladenbrauner Nadelchen getreten ist, wird gut abgekühlt, abgesaugt und aus einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol umkrystallisiert. So werden braunschwarze, bronzeglänzende Nadelchen erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Benzol mit rotbrauner Farbe ziemlich schwer löslich sind. Auf Zusatz von Natronlauge wird die alkoholische Lösung rein blau. Der Schmelzpunkt wurde bei ungefähr 268° gefunden.

Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_7N_2O_2S\text{Cl}$. Ber. C 51.71, H 2.51, N 10.05.

Gef. » 51.65, » 2.67, » 10.24.

Die Gegenwart von Chlor wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat ermittelt.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Chlor-amino-thiodiphenylamin, aus welchem durch Oxydation mit Eisenchlorid Salze des 3-Amino-chlor-phenazthioniums erhalten wurden; diese sind in wäßriger Lösung violettrot gefärbt.

3.6-Dinitro-thiodiphenylamin (Formel V des allgemeinen Teils).

Wir erhielten diesen Körper zuerst im Gemisch mit mehr oder weniger Tetrachlor-thiodiphenylamin durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf eine Suspension von 3.6-Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd in Eisessig. Wendet man anstatt letzterem Alkohol an, so bildet sich weit weniger, manchmal nur Spuren von Chlorderivat, indem der Alkohol reduzierend wirkt oder chloriert wird. Auch mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht chlorfreies Produkt¹⁾. Die mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzte alkoholische oder Eisessig-Suspension des Dinitrosulfoxyds färbt sich schon bei Zimmertemperatur langsam bräunlichrot; die Reaktion verläuft jedoch sehr langsam. Man erwärmt daher auf dem Wasserbade, bis die gelben Kryställchen des Sulfoxyds verschwunden und durch die schokoladebraunen Nadeln des Gemisches ersetzt sind. Dann kühlt man ab, saugt ab, wäscht mit Alkohol und mit Wasser, trocknet und zieht so oft wiederholt mit kleinen Mengen Chloroform aus, bis eine Probe des Auszuges nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase

¹⁾ Jedoch verläuft die Reaktion schneller unter Anwendung von Salzsäure.

keine hellen Nadeln des Chlor-Derivats mehr erkennen läßt. Der ungelöste Rückstand wurde zur völligen Reinigung zuerst mit einer zur Auflösung bei weitem nicht hinreichenden Menge eines Gemisches gleicher Teile Benzol und Aceton heiß ausgezogen und der nunmehrige Rückstand mit dem gleichen Gemisch völlig in Lösung gebracht. Nach teilweisem Abdestillieren des Lösungsmittels krystallisiert der Körper in dunkelbraunroten Nadeln, welche deutlichen Messingglanz besitzen. Der Schmelzpunkt wurde bei 276° gefunden. Die Analyse des bei 110° getrockneten, fein gepulverten Präparates ergab die folgenden Zahlen:

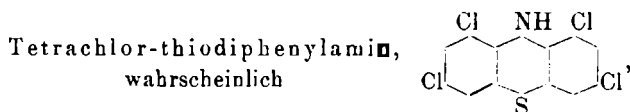
$C_{12}H_7N_2O_4S$. Ber. C 49.82, H 2.42, N 14.53.
Gef. » 49.65, 49.73, » 2.64, 2.50, » 14.05.

Durch langsames Verdunsten einer Benzol-Aceton-Lösung an der Luft wurden zentimeterlange, metallgrüne Spieße erhalten. In Wasser völlig unlöslich, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit braunroter Farbe und, was sehr charakteristisch ist, mit deutlicher ziegelroter Fluoreszenz, welche dem Körper eigentümlich ist und nicht etwa von Verunreinigungen herrührt. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge blaugrün; die Farbe ist fast die gleiche, wie diejenige des 3.6-Dinitro-phenazoxins in alkoholischer Natronlauge. Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure verwandelt glatt in das Leukoderivat des Lauthschen Violett.

Dasselbe 3.6-Dinitro-Derivat des Thiodiphenylamins wurde auch als Hauptprodukt erhalten, als eine Eisessig-Suspension von Thiodiphenylamin mit Natriumnitrit versetzt wurde.

Man kann so verfahren, daß man eine heiß gesättigte Eisessiglösung von Thiodiphenylamin erkalten ließ, dann mit festem, gepulvertem $NaNO_2$ in Anteilen unter Umschütteln versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst braun, dann grün und scheidet in reichlicher Menge ein dunkelrotes, krystallinisches Pulver aus. Sobald erneuter Zusatz von $NaNO_2$ keine Änderung mehr hervorbringt, saugt man ab, wäscht mit Eisessig, dann mit Wasser, kocht wiederholt mit sehr verdünnter Natronlauge aus, bis diese fast ungefärbt bleibt und krystallisiert den Rückstand aus Aceton und Benzol¹⁾.

In den Mutterlaugen ist etwas isomeres, wahrscheinlich dem Bernthsenschen Iso-dinitro-thiodiphenylaminsulfoxyd entsprechendes Derivat enthalten neben andern nicht definierten Substanzen.



ist in den oben erwähnten Chloroform-Extrakten enthalten. Zur völligen Reinigung krystallisiert man den Rückstand dieser Auszüge zuerst

¹⁾ Die zweite Analyse betrifft ein so dargestelltes Präparat.

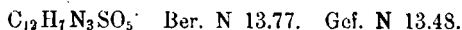
einmal aus mit etwas Salzsäure und Zinnchlorür versetztem und dann aus reinem, kochendem Eisessig um. Lange, seidenglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 235°, in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, Eisessig, gut in Chloroform löslich. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure langsam mit violetter Farbe löslich. Die Substanz ist offenbar identisch mit dem früher von Oscar Unger und K. A. Hofmann¹⁾ dargestellten Tetrachlor-thiodiphenylamin.

3.6-Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd (Formel II des allgemeinen Teils).

Zur Reindarstellung dieses bereits von Bernthsen studierten Körpers verfahren wir folgendermaßen.

Eine heiß gesättigte und darauf abgekühlte Lösung von Thiodiphenylamin in Eisessig wurde zunächst mit soviel kalter, konzentrierter Salpetersäure versetzt, daß eben alles in Lösung ging. Sobald die Krystallisation des Mononitro-Derivates begann, wurde noch ziemlich viel konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis der entstandene strohgelbe Krystallbrei sich nicht weiter verdickte. Dann wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der Niederschlag durch Erwärmen mit wenig Kalilauge und viel Wasser zum Sieden in Lösung gebracht. Die erhaltene dunkelblutrote Lösung scheidet nach Zusatz von etwas konzentrierter Kalilauge eine reichliche Krystallisation des Kaliumsalzes des 3.6-Sulfoxyds aus, während sämtliche Beimengungen gelöst bleiben. Einmaliges Umkrystallisieren dieses Salzes aus heißem, mit einigen Tropfen Kalilauge versetztem Wasser genügt zur Darstellung eines vollkommen einheitlichen Salzes, welches in prachtvoll metallgrünlänzenden, dicken Prismen krystallisiert. Reines Wasser hydrolysiert deshalb teilweise. Um daraus das freie Sulfoxyd darzustellen, genügt es, seine wäßrige Lösung mit einer verdünnten Mineralsäure zu fällen und den hellgelben Niederschlag abzusaugen. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in glitzernden, zitronengelben Blättchen und ist darin schwer löslich. Durch Reduktion mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ und darauffolgender Oxydation mit Eisenchlorid entstand reines Lauthsches Violett.

Der Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt, da er sich gegen 260° zu zersetzen beginnt.



Tetranitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd (Formel III des allgemeinen Teils).

Diese schon von Smiles und Barnett studierte Verbindung haben wir dargestellt in der Hoffnung, daraus durch Einwirkung von Alkohol und Mineralsäure das noch unbekannte Tetranitro-thiodiphe-

¹⁾ B. 29, 1362 [1896].

nylamin erhalten zu können, zumal da die Beobachtungen der englischen Forscher auf dessen Existenz hinzudeuten schienen. Leider hat sich unsere Hoffnung nicht erfüllt. Reines durch Überführung in das schön krystallisierte Kaliumsalz und Wiederausfällen mit Mineralsäure dargestelltes Produkt widerstand allen Reduktions-Versuchen¹⁾. Wir haben die Versuche von Smiles und Barnett sämtlich mit durchaus negativem Resultate wiederholt. Der Körper blieb dabei so gut wie unangegriffen. Wir können uns die Resultate der englischen Forscher nur so erklären, daß wir annehmen, ihr Tetranitro-sulfoxyd habe in gewissen Mengen noch niedriger nitrierte Produkte enthalten.

Zur Darstellung analysenreinen Produktes haben wir das aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes (schön gelbrote, messingglänzende Prismen) mit verdünnter Salzsäure ausgefällte Produkt noch einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, zur Analyse gepulvert und bei 120° getrocknet.

$C_{12}H_5N_5SO_9$. Ber. C 36.45, H 1.26, N 17.72.
Gef. » 36.37, » 1.27, » 18.21.

In den von der Darstellung des Kaliumsalzes aus rohem Tetranitrosulfoxyd herrührenden Mutterlaugen, welche stark rot gefärbt waren, war ein zweiter Körper enthalten, welcher vielleicht als

Trinitro-oxy-thiodiphenylamin-sulfoxyd
aufzufassen ist.

Reines Tetranitro-sulfoxyd wird aus der wäßrigen Lösung seines Kaliumsalzes schon durch wenig überschüssige Lauge so vollständig gefällt, daß das Filtrat nur schwach gelbrot erscheint. Wir fällten daher die dunkelrote Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure und erhielten einen zuerst orangefarbenen, amorphen Niederschlag, der sich bald in zeisiggelbe, feine Nadelchen verwandelte. Behandeln derselben mit ziemlich konzentrierter Kalilauge ergab eine rote Lösung, aus der sich durch etwas festes Ätzkali eine Krystallisation dunkler, fast schwarzer Krystalle eines Kaliumsalzes ausschied, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Zusatz von etwas Mineralsäure ergab wieder die hellroten Flocken, welche schnell in die gelben Nadelchen übergingen. Zur Analyse wurden sie bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_6N_4O_8S$. Ber. C 39.34, H 1.64, N 15.80.
Gef. » 37.90, » 2.25, » 16.44.

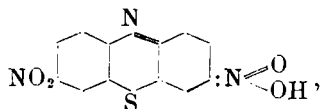
Der Schmelzpunkt wurde ziemlich genau bei 270° gefunden.

Derselbe Körper wurde erhalten, als eine mit überschüssiger Kalilauge versetzte Lösung des Kaliumsalzes des Tetranitrosulfoxyds

¹⁾ d. h. mit Alkohol und Mineralsäuren zur Entfernung des Sulfoxyd-Sauerstoffes.

längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war. Es scheint fast, als ob Smiles und Barnett ihre Umlagerungsversuche mit dem zuletzt beschriebenen Körper angestellt hätten; wenigstens sagen sie, daß sie mit der »hydratisierten« Form gearbeitet hätten. Es ist aber sicher, daß der von ihnen erhaltene Körper kein Tetranitrophenazthioniumhydroxyd gewesen ist, sondern wahrscheinlich ein Trinitro-oxy-thiodiphenylamin. Wie wir hier nochmals ausdrücklich betonen möchten, ist die Existenz nitrierter Phenazthioniumhydroxyde in freiem Zustande höchst unwahrscheinlich; derartige Substanzen können nur in Form ihrer Pseudobasen, als welche man die Sulfoxyde auffassen kann¹⁾, vorkommen.

Wir möchten zum Schluß noch auf die sehr interessante Tatsache hinweisen, daß alle diejenigen Nitro-thiodiphenylamine, welche wenigstens eine Nitrogruppe in *para*-Stellung zum Diphenylamin-Stickstoff enthalten, intensiv farbige, blaue bis grüne Alkalimetall-Derivate geben, während das 1-Nitro-Derivat dieses nicht tut. Dieses Verhalten scheint uns sehr dafür zu sprechen, daß die farbigen Salze sich von einer tautomeren, chinoiden Form, z. B.



ableiten.

Lausanne, 12. August 1913. Organ. Labor. der Universität.

370. F. Kehrman und E. Havas:

Kurze Bemerkung zu unserer Mitteilung über Phenazin²⁾.

(Eingegangen am 13. August 1913.)

Wir haben angegeben, daß Chlorid, Bromid und Nitrat des Methylphenazoniums so leicht in Wasser löslich seien, daß sie sich aus der wäßrigen Lösung des methylschwefelsauren Salzes nicht aussalzen ließen.

Wie der eine von uns inzwischen gefunden hat, ist diese Angabe nur zutreffend für ziemlich verdünnte Lösungen, während aus konzentrierten die Darstellung der genannten Salze in festem Zustande leicht gelingt. Gemeinsam mit Hrn. Danecky setzt der eine von uns, Kehrman, das Studium des Methylphenazoniums fort. Wie wir bereits jetzt vorgehend bemerken möchten, hat sich die Annahme, das grüne Jodid des Methylphenazoniums sei ein Chinhydron-Salz, weiter bestätigt³⁾.

¹⁾ Vergl. z. B. A. 322, 66 unten [1902].

²⁾ B. 46, 341 [1913].

³⁾ Vergl. A. Hantzsch, B. 46, 1925 [1913].