

nische, farblose Substanz zurück, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmp. 197—198°. Ausbeute 1.5 g. Die Substanz enthält Stickstoff, aber kein Halogen. Es liegt Ketopinsäurenitril vor.

0.1015 g Sbst.: 0.2741 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.0878 g Sbst.: 0.2362 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 749 mm). — 0.1503 g Sbst.: 12.0 ccm N (23°, 748 mm).

C₁₀H₁₈ON. Ber. C 73.62, H 7.79, N 8.59.
Gef. » 73.65, 73.40, » 8.0, 7.95, » 8.63, 8.85.

Die aus *d*- und *l*-Dinitro-chlor-campher entstehenden Nitrile sind entgegengesetzt gleich optisch-aktiv.

Polarisation: 0.1134 g *d*-Ketopinsäurenitril, 10 ccm Chloroform, 1 dm Rohrlänge, 18°: $\alpha = +0.30^\circ$, wonach $[\alpha]_D = +26.45^\circ$, $[M]_D = +43.12^\circ$. — 0.1044 g *l*-Ketopinsäurenitril unter denselben Bedingungen: $\alpha = -0.27^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -26.10^\circ$, $[M]_D = -42.55^\circ$.

Verseifung des Ketopinsäurenitrils: Das Nitril wird 2 Stdn. mit 50-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Darauf läßt man erkalten, schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus und wäscht den Äther mit Wasser. Darauf entzieht man dem Äther mit Sodalösung die Ketopinsäure. Die Sodalösung wird abgelassen, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Dadurch erhält man krystallinische Ketopinsäure, die aus Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 234°, Mischprobe 234°.

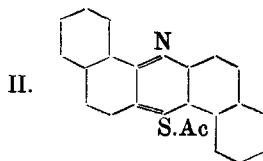
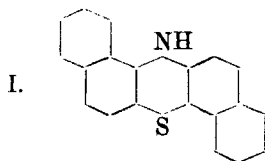
89. F. Kehrmann, Alfred Gressly, Wladimir Chiffère und Marie Ramm: Über Azthionium-Salze der Naphthalin-Reihe. (II. Mitteilung ¹⁾).

(Eingegangen am 17. Januar 1923.)

Wie am Schlusse der ersten Mitteilung gesagt ist, haben wir die Untersuchung der Azthionium-Salze der Naphthalin-Reihe auf die Derivate des Thio- α , α -dinaphthylamins und des Thio- α , β -dinaphthylamins ausgedehnt. Die erhaltenen Resultate sollen nachstehend beschrieben werden.

Thio- α , β -dinaphthylamin (I).

Diese Verbindung ist vor etwa 20 Jahren in der Dissertation von Hrn. Gressly²⁾ beschrieben, aber an anderer Stelle darüber noch nichts veröffentlicht worden, was nunmehr hier nachgeholt werden soll.



16 g α , β -Dinaphthylamin wurden mit 4.2 g Schwefel gemischt und im Ölbad 1½—2 Stdn. auf höchstens 240° erhitzt, wonach die Schwefel-

¹⁾ I. Mitt.: B. 54, 649 [1921].

²⁾ Alfred Gressly, Contribution a l'étude des matières colorantes thiaziques, Genf (Henry Kündig) 1902.

wasserstoff-Entwicklung beendet ist. Die warm gesättigte Auflösung der dunkelroten Schmelze in Benzol schied nach wenigen Stunden reichlich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol hellorange-gelbe Prismen vom Schmp. 185—186° bildeten. Die Ausbeute läßt nach diesem Verfahren etwas zu wünschen übrig, und es ist wahrscheinlich, daß nach den sonst gemachten Erfahrungen³⁾ auch hier die Verwendung von Jod als Katalysator günstig wirken wird. Wir haben jedoch darüber noch keine Versuche angestellt, da das, wie vorstehend beschrieben, dargestellte Produkt für unsere Zwecke ausreichte. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{13}NS$. Ber. C 80.26, H 4.34, N 4.68.
Gef. » 80.04, » 4.34, » 4.52.

In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, gut löslich in siedendem Benzol mit goldgelber Farbe und deutlicher grüner Fluoreszenz.

Salze des α,β -Dinaphthazthioniums (II)

sind ohne Schwierigkeit durch Behandeln des vorigen mit geeigneten Oxydationsmitteln darstellbar und zeichnen sich durch relative Beständigkeit aus.

Das Nitrat wurde wie folgt erhalten. 0.3 g gepulvertes Thio- α,β -dinaphthylamin wurden mit 25 ccm Wasser übergossen und in Anteilen mit 25 ccm konz. Salpetersäure vermischt. Durch vorsichtiges Erwärmen entstand eine klare, violettrote Auflösung, welche während des Erkalts zu einem Brei bronzeglänzender Krystalle erstarrte. Sie wurden abgesaugt, mit verd. Salpetersäure und zuletzt mit ganz wenig Wasser gewaschen, dann zur Analyse über Natronkalk getrocknet.

$C_{20}H_{12}N_2O_3S + H_2O$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.41.
Gef. » 63.76, » 3.50, » 7.72.

Das Salz enthält demnach, wie so häufig die Nitrate der Chinonimid-Farbstoffe ein Molekül Krystallwasser.

In reinem Wasser ist es leicht mit intensiv violetter Farbe löslich. Diese Lösung ist besonders bei Gegenwart von etwas freier Säure ziemlich haltbar, zersetzt sich jedoch beim Kochen ziemlich schnell unter Entfärbung und Ausscheidung dunkelbrauner Flocken von α,β -Dinaphtho-thiazon.

Perchlorat: 0.2 g Thio-dinaphthylamin werden in Eisessig in der Wärme gelöst, mit 5 ccm Überchlorsäure und hierauf mit einigen Tropfen einer konz. wäßrigen Natriumnitrit-Lösung versetzt. Das Salz scheidet sich sofort in Gestalt eines fein-krystallinischen, dunkelvioletten Niederschlags so gut wie quantitativ aus, wird mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen und bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{12}NSClO_4$. Ber. Cl 8.93. Gef. Cl 8.83.

In kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln sehr wenig mit violetter Farbe, etwas mehr in der Wärme löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich-blau, etwa wie Methylenblau gefärbt und wird auf Zusatz von Wasser rein violett.

Pikrat: 0.3 g Thio-dinaphthylamin wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g Pikrinsäure, gelöst in Alkohol, vermischt und durch tropfenweisen Zusatz einer alkoholischen Eisenchlorid-Lösung oxydiert. Der alsbald entstehende Niederschlag grünlicher Nadelchen erscheint nach dem Absaugen und Abwaschen mit Alkohol und Äther dunkel violett.

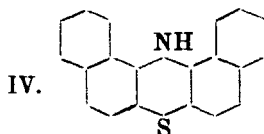
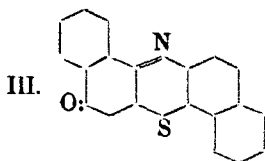
$C_{26}H_{14}O_7N_4S$. Ber. C 59.31, H 2.66.
Gef. » 59.64, » 3.16.

³⁾ B. 55, 2346 [1922].

α, β -Dinaphtho-thiazin (III).

erhält man am besten durch Oxydation des Thio- α, β -dinaphthylamins mit Eisenchlorid, indem man folgendermaßen verfährt: 0.5 g Thiokörper werden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst, etwas abgekühlt und mit konz. wäßriger, vorher mit dem doppelten Volumen Eisessig vermischter Eisenchlorid-Lösung in geringem Überschuß oxydiert. Der Niederschlag des Azthionium-chloroferriats wird abgesaugt und mit 200 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid-Lösung langsam bis zum Sieden erhitzt. Die zuerst erhaltene violettrote Lösung des Doppelsalzes entfärbt sich schnell unter Ausscheidung eines braunen, flockigen Niederschlags des Thiazon-Derivats, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wird. So werden glänzende, dunkelbraunrote Nadeln erhalten, welche bei 256—257° ohne Zersetzung schmelzen und in Wasser unlöslich, löslich mit fuchsinroter Farbe in organischen Lösungsmitteln sind. Konz. Schwefelsäure löst blauviolett. Zusatz von Wasser bewirkt zuerst Umschlag in violettrot und dann Fällung des schwach basischen Thiazons in braunen Flocken. Zur Analyse wurde bei 110—120° getrocknet.

$C_{20}H_{11}ONS$. Ber. C 76.68, H 3.51, N 4.47.
Gef. » 76.78, » 3.85, » 4.49.



Die Einwirkung von Amin-Basen auf die im Vorhergehenden beschriebenen Azthionium-Salze ist noch nicht genügend untersucht, so daß wir uns Mitteilungen darüber einstweilen vorbehalten.

Thio- α, α -dinaphthylamin (IV).

Die Darstellung dieser Verbindung ist kürzlich⁴⁾ beschrieben worden. Wir fügen zu ihrer Charakteristik noch hinzu, daß sie sich in festem Zustande und noch mehr in Lösung außerordentlich leicht an der Luft oxydiert und in α -Dinaphtho-thiazon (VI) verwandelt wird. Im mit CO_2 gefüllten und zugeschmolzenen Röhrchen wurde ihr Schmp. bei 164—166° beobachtet. Frisch dargestellt, löst sie sich in Benzol und in Chloroform mit rein orangeroter Farbe. Fluorescenz solcher Lösungen konnte nicht beobachtet werden.

$C_{20}H_{13}NS$. Ber. N 4.68, S 10.70.
Gef. » 4.71, » 10.37.

Das Acetylderivat, $C_{20}H_{12}SN.COCH_3$, wurde folgendermaßen erhalten: 5 g Thio-dinaphthylamin wurden nach Zusatz von 5 g trockenem Chlorzink mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und kurze Zeit geschüttelt, wobei eine schwach violett gefärbte Lösung erhalten wurde, welche nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur zu krystallisieren begann. Nach Zusatz von der 3- bis 4-fachen Menge Wasser wurde das Anhydrid durch Erwärmen zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. So

⁴⁾ B. 55, 2355 [1922].

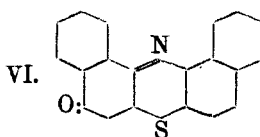
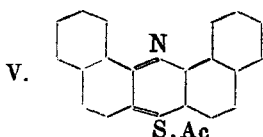
wurden farblose Krystalle erhalten, welche bei 214—215° schmolzen und bei 110° zur Analyse getrocknet wurden.

$C_{22}H_{15}ONS$. Ber. N 4.10, S 9.38.
Gef. » 4.48, » 9.80.

Salze des α, α -Dinaphthazthioniums (V).

(Gemeinsam mit Wladimir Chiffère.)

Von ihnen war bisher nur das Pikrat in unreinem Zustande erhalten und kurz beschrieben⁵⁾ worden. Nachdem nunmehr das Ausgangsmaterial gut zugänglich geworden war, haben wir diese Salze besser studieren und eine Anzahl in reinem Zustande darstellen können. Sie zeichnen sich, ähnlich wie die vorher beschriebenen α, β -Isomeren, durch relative Beständigkeit aus.



Nitrat: Man erhält dieses Salz leicht, wenn man 2 g Thio- α, α -dinaphthylamin in der eben ausreichenden Menge Eisessig heiß auflöst, dann abkühlt und mit einigen ccm konz. Salpetersäure vermischt. Die sofort entstehende intensiv violette Flüssigkeit wird mit dem 3—4-fachen Volumen Wasser verdünnt und sogleich filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert sehr bald das Nitrat in braunen, kupferglänzenden Nadeln. Sie wurden abgesaugt, mit verd. Salpetersäure und dann mit ganz wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{12}O_3N_2S$. Ber. N 7.77. Gef. N 7.31.

Dieses Salz gleicht im gesamten Verhalten weitgehend dem weiter oben beschriebenen Isomeren. Seine violette wäßrige Lösung ist bei Gegenwart von etwas freier Säure ziemlich haltbar und zersetzt sich erst im Verlauf mehrerer Stunden völlig unter Ausscheidung des früher⁵⁾ beschriebenen α -Dinaphtho-thiazons (VI).

Perchlorat: Wird in Gestalt von sich sofort ausscheidenden, in Wasser fast unlöslichen Nadelchen erhalten, wenn die Eisessig-Lösung des Thio- α -dinaphthylamins zuerst mit etwas konz. Überchlorsäure versetzt und dann mit konz. Salpetersäure oxydiert wird. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{12}SNClO_4$. Ber. N 3.52. Gef. N 3.85.

Man kann auch die frisch bereitete wäßrige Lösung des Nitrats oder des Chloroferriats mit verd. Überchlorsäure fällen. Konz. Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz in violettrot umschlägt.

Das Chloroferriat wird erhalten durch Füllen der Eisessig-Lösung des Thio-körpers mittels einer konz. wäßrigen, mit Eisessig verdünnten Eisenchlorid-Lösung in gelindem Überschuß. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Eisessig und Äther gewaschen. Dunkel-blauviolette Nadelchen, in Eisessig fast unlöslich, dagegen leicht löslich mit violetter Farbe in Wasser von Zimmertemperatur. Durch Zusatz von Salpetersäure oder Überchlorsäure können daraus leicht das Nitrat und das Perchlorat in Form krystallinischer Niederschläge erhalten werden. Nach längerem Stehen, schneller beim Aufkochen, tritt Entfärbung unter Ausscheidung brauner Flocken von α -Dinaphtho-thiazon ein. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

$C_{20}H_{12}NSFeCl_4$. Ber. Fe 11.66. Gef. Fe 11.68.

⁵⁾ A. 322, 51 [1902].

α, α -Dinaphtho-thiazon (VI).

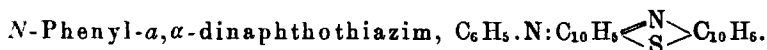
Dieser Körper ist schon früher⁶⁾ beschrieben worden. Wir haben ihn nochmals, zum Zwecke genaueren Vergleichs mit dem weiter vorn beschriebenen α, β -Dinaphtho-thiazon, in ganz reinem Zustande dargestellt und die früheren Angaben über seine Eigenschaften bestätigt gefunden. Er bildet braune Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 245°, während das Isomere bei 257—258° schmilzt. Die Lösungen beider Isomeren in Benzol oder Alkohol haben fast dieselbe fuchsinrote Farbe, hingegen sind die Schwefelsäure-Reaktionen ganz verschieden. Das α, α -Derivat löst sich darin mit bläulich-grüner Farbe, welche auf Wasser-Zusatz zuerst blau-violett und dann farblos wird, während das Thiazon ausfällt, wogegen sich das α, β -Derivat mit blau-violetter Farbe auflöst, die auf Zusatz von Wasser zuerst violett-rot wird und dann sich entfärbt. Beide sonst so ähnliche Körper sind somit bestimmt voneinander verschieden.

Einwirkung

von Aminen auf die Salze des α, α -Dinaphthazthioniums.

Wie früher⁷⁾ gefunden wurde, wirken Ammoniak, primäre und sekundäre Amine auf solche Azthionium-Salze, welche in *para*-Stellung zum dreiwertigen Ring-Stickstoff Wasserstoff-Atome enthalten, dort substituierend ein. Beispielsweise wurde so aus Phenazthionium Methylenblau⁸⁾ in guter Ausbeute erhalten.

Dementsprechend werden auch die Salze des α -Dinaphthazthioniums durch Amin-Reste substituiert, jedoch gelang uns bis jetzt nur die Einführung eines Ammoniak- bzw. Anilin-Restes.



Anilin wirkt zwar sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Salze ein, jedoch wird das zuerst entstehende Monoanilino-Derivat so leicht schon durch kalte verd. Säuren in Anilin und Dinaphtho-thiazon gespalten, daß es früher⁹⁾ nicht gelungen ist, es zu isolieren. Wir haben nun gefunden, daß man diese Zersetzung wenigstens teilweise verhindern kann, wenn man folgendermaßen arbeitet.

Die Lösung von Dinaphthazthionium-chlorferriat in 80-proz. Alkohol wird mit 1—2 Mol. Anilin-chlorhydrat und mit überschüssigem Anilin versetzt, wonach sie sich schnell dunkelblau färbt. Sobald der Ton der Farbe sich nicht weiter ändert, wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Wasser gefällt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet und wiederholt mit Benzol ausgekocht. Aus der rot-violetten Lösung wurden durch sorgfältiges fraktioniertes Krystallisieren zwei Substanzen isoliert, von denen die eine mit α -Dinaphtho-thiazon identifiziert wurde, während die andere, etwas schwerer lösliche, die Zusammensetzung des entsprechenden *N*-Phenylthiazims ergab. Schwarze glänzende Kryställchen vom Schmp. 250—254°, in Wasser unlöslich, in Benzol mit rot-violetter Farbe ziemlich gut löslich. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_2S$. Ber. N 7.21. Gef. N 7.31.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und geht auf Zusatz von Eis in dunkelblau über, worauf Ausscheidung eines Sulfats in Form blauer Flocken erfolgt.

⁶⁾ A. 322, 56 [1902]. ⁷⁾ A. 322, 7 [1902]. ⁸⁾ B. 49, 53 [1916]. ⁹⁾ A. 322, 56 [1902].

α, α -Dinaphtho-thiazim (IX in der unten stehenden Tabelle).

Eine Suspension von frisch dargestelltem Dinaphthazthionium-chloro-ferriat in wenig Alkohol wurde mit alkoholischem Ammoniak bis zu deutlich alkalischer Reaktion des Gemisches versetzt, dann nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in eine flache Porzellanschale gegossen, Alkohol und Ammoniak weggeblasen, mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Hiernach wurde er so oft wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, als sich der Extrakt violett färbte und die vereinigten Auszüge wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt, wodurch Thiazon entfernt wurde. Sobald das Benzol farblos blieb, wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und das Ausschütteln mit Benzol fortgesetzt, welches nunmehr die Imin-Base mit orange-roter Farbe völlig aufnahm. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels konnte sie in gelblich-roten krystallinischen Krusten erhalten werden.

Das Chloroplatinat wurde durch Ausschütteln der Benzol-Lösung der Base mit ganz verd. Salzsäure und Fällung der rein violetten sauren wäßrigen Lösung mit Wasserstoff-platinchlorid als feines dunkel-violettbraunes krystallinisches Pulver erhalten. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes zeigte, daß die Verbindung noch nicht völlig rein war.

($C_{20}H_{18}N_2S_2$) Pt Cl₆. Ber. Pt 18,85, N 5,41.

Gef. » 18,07, » 4,90.

Das Chlorhydrat läßt sich aus seiner violetten wäßrigen Lösung durch etwas Salzsäure leicht aussalzen und bildet mikroskopische schwarzviolette in Wasser leicht lösliche Nadelchen, das Perchlorat ist wie gewöhnlich in Wasser sehr schwer löslich; seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und geht auf Wasserezusatz in violett über.

Nachdem nun die drei konstitutionell engverwandten Imin-Basen, das Phenthiazim (VII), das Pheno- α -naphthothiazim (VIII) und das α, α -Dinaphtho-thiazim (IX), bekannt geworden sind, ist es interessant, ihre Farben und diejenigen ihrer Salzlösungen miteinander zu vergleichen. Die folgende Tabelle gibt darüber Auskunft.

	Farben der alkoholischen Lösung der Base	Farben des einsäurigen Salzes in verd. H_2SO_4	Farben des zweisäurigen Salzes in konz. H_2SO_4
$HN:C_6H_5 \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C_6H_5$ VII.	orange-gelb	rot-violett	gelblich-grün
$HN:C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_6H_5$ VIII.	gelb	kirschrot	grün
$HN:C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_{10}H_7$ IX.	orange-rot	rein violett	dunkelblau

Es zeigt sich demnach überall, normalerweise Farbvertiefung infolge sukzessiver Salzbildung der beiden ungesättigten Stickstoffatome, wodurch eine früher aufgestellte Regel¹⁰⁾ Bestätigung findet.

Lausanne, 13. Januar 1923. Organ. Laborat. d. Universität.

¹⁰⁾ vergl. besonders: Helv. 5, 158 [1922].