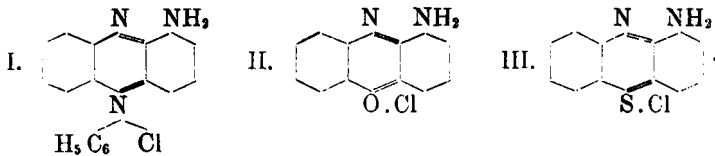


395. F. Kehrmann und L. Löwy:
Über 1-Amino-phenazoxonium.

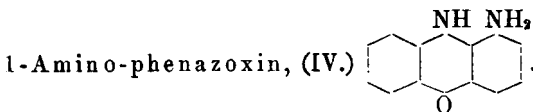
(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns mit Maßlenikoff das 1-Amino-phenyl-phenazonium (Formel I) beschrieben. Es ist durch Entfernung der in 3 befindlichen Amino-Gruppe aus dem 1.3-Diamino-phenyl-phenazonium erhalten worden.



Da nun die analogen Diamine der Azoxonium- und der Azthionium-Reihe ebenfalls bekannt und leicht zugänglich sind, so lagen Versuche nahe, diese auf gleiche Weise abzubauen und so das 1-Amino-phenazoxonium und das 1-Amino-phenazthionium (Formel II und III) darzustellen. Wegen der großen Unbeständigkeit dieser beiden Verbindungen gelingt jedoch ihre Darstellung auf solche Weise nicht, da während der Entazotierung Verschmierung eintritt; hingegen kann man sie durch Reduktion und Oxydation der 1-Nitroderivate des Phenazoxins und Phenthiazins recht gut erhalten. Während wir mit dem Studium der Einwirkung des 2.6-Dinitro-chlorbenzols auf *o*-Aminophenol beschäftigt waren, bemerkten wir, daß das 1-Nitro-phenoxazin kurz vorher auf dieselbe Weise von F. Ullmann und Kuhn²⁾ dargestellt und beschrieben worden war. Wir haben es zum Amin reduziert und daraus durch Oxydation mit Eisenchlorid ohne besondere Schwierigkeit die Salze des 1-Amino-phenazoxoniums erhalten.

Experimenteller Teil.

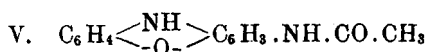


Das Chlorhydrat dieser Base erhält man auf folgende Weise: Nach Ullmann und Kuhn dargestelltes Nitro-phenoxazin wird in Alkohol suspendiert, mit einer Lösung der 4-fachen Menge krystallisierten Zinnchlorürs in konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange

¹⁾ B. 44, 2628 [1911].

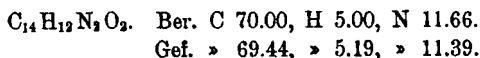
²⁾ A. 366, 110 [1909].

zum Sieden erhitzt, bis die Krystalle des Nitrokörpers verschwunden sind und sich an seiner Stelle fast farblose Nadeln ausgeschieden haben. Man saugt sie nach dem Abkühlen ab, dampft das Filtrat zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbad ein, verdünnt den Rückstand mit Salzsäure und saugt diese Ausscheidung ebenfalls ab. Die vereinigten Krystallisationen wäscht man mit 10-prozentiger Salzsäure, löst in der eben ausreichenden Menge siedenden, vorher ausgekochten Wassers, filtriert und versetzt mit ziemlich viel konzentrierter Salzsäure, wodurch das zinnfreie Chlorhydrat so gut wie vollständig in schwach rosa gefärbten Nadelchen auskrystallisiert. Es ist in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure wenig löslich; siedendes Wasser löst ziemlich viel, jedoch oxydiert sich diese Lösung ziemlich schnell und wird trüb violett, schließlich bildet sich ein Niederschlag eines Oxydationsproduktes, wahrscheinlich ein Amino-phenazoxon. Zur Analyse wurde aus dem Chlorhydrat das Monacetyl-derivat



dargestellt.

1 g Chlorhydrat wurde mit 1 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur Zinkstaub so lange auf dem Wasserbade vorsichtig unter Umschütteln erwärmt, bis die Partikelchen des Salzes verschwunden waren. Dann versetzte man portionsweise mit Wasser, bis der hellgraue, krystallinische Niederschlag des Acetylderivats nicht mehr zunahm, saugte ab, wusch mit Wasser und krystallisierte aus Alkohol. Man erhielt so farblose, glänzende Nadeln, welche gegen 197° unter Zersetzung schmolzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig besonders in der Wärme gut löslich waren. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.



Durch Oxydation mit Eisenchlorid entsteht zuerst Acetaminophenazoxonium, welches indessen sehr unbeständig ist und sich äußerst schnell durch weitere Oxydation in ein Gemisch zweier Acetaminophenazoxone verwandelt. Von diesen ist später noch die Rede.

Salze des 1-Amino-phenazoxoniums.

(Siehe Formel II der Einleitung.)

Das Chlorid wurde nach folgendem Verfahren erhalten: Je 0.5 g Aminophenazoxin-chlorhydrat wurden in möglichst wenig ausgekochtem Wasser siedend gelöst und die Lösung schnell unter Schütteln abgekühlt, wobei man einen Brei sehr kleiner Krystalle erhält. Auf Zu-

satz der nötigen Menge kalter, konzentrierter Eisenchloridlösung lösen sie sich fast momentan mit dunkelgrüner Farbe auf. Man sättigt die grüne Lösung sofort mit gepulvertem, chemisch reinem Chlornatrium, wodurch das Chlorid des Farbstoffs bald ziemlich vollständig in Gestalt kleiner, grünschwarzer, glitzernder Kryställchen ausgesalzen wird. Sie werden abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Frisch dargestellt, löst sich dieses Salz in reinem Wasser von Zimmertemperatur anfangs unverändert mit schön grüner Farbe auf. Nach wenigen Minuten, viel schneller in der Wärme, tritt Zersetzung unter Ausscheidung eines violettbraunen, flockigen Niederschlags ein. Enthält die wäßrige Lösung viel Chlor-Ionen in Form von Kochsalz oder Salzsäure, so ist sie haltbarer, immerhin nicht länger als einige Stunden. Auch die rein grüne, alkoholische Lösung zersetzt sich rasch und wird mißfarbig.

Die Lösung des Chlorids in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot, ähnlich wie Phenazoxoniumlösung, gefärbt und wird auf Zusatz von viel Eis grün.

Das Nitrat ist etwas schwerer löslich und daher leichter darzustellen als das Chlorid. Es fällt sehr vollständig auf Zusatz der genügenden Menge festen Natronsalpeters zur frisch oxydierten, kalt gehaltenen Lösung des Chlorids in Gestalt glänzender, schwarzgrüner Nadelchen aus. Sie werden abgesaugt, mit sehr verdünnter Salpeterlösung gewaschen und sofort auf Tonteller und in den Exsiccator gebracht. Im trocknen Zustande scheint dieses Salz längere Zeit unverändert haltbar zu sein. Es wurde zur Darstellung des Chloroplatinats benutzt, welches wie folgt erhalten wurde.

0.5 g Nitrat wurden in kaltem, mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser unter Schütteln gelöst und diese Lösung in eine hinreichende Menge Platinchlorwasserstoff hineinfltriert. Das Doppelsalz scheidet sich sofort in blauglänzenden, fast schwarzen Kryställchen aus, welche abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wurden. Es ist in kaltem Wasser mit grüner Farbe merklich löslich. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

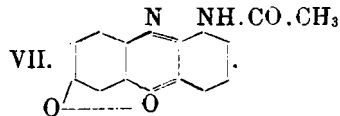
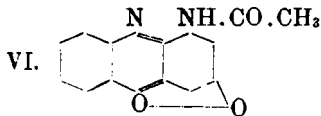
$(C_{12}H_9N_2OCl)_2PtCl_4$. Ber. C 35.91, H 2.24, N 6.98, Pt 24.31.
Gef. » 35.66, » 2.47, » 7.20, » 24.55.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieses Salz orangerot, offenbar unter Veränderung. Auf Zusatz von Eis erscheint erst eine gelbgrüne und dann eine bläulichgrüne Nuance.

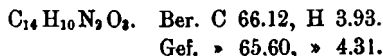
Das Bromid gleicht dem Chlorid, ist jedoch schwerer löslich. Es wird durch Aussalzen der frisch oxydierten Lösung mit festem Bromnatrium erhalten. Auch dieses Salz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine von Zersetzung herrührende Farbreaktion, offenbar bewirkt durch in Freiheit gesetztes Brom.

Das Jodid, durch Fällen mit Jodkaliumlösung erhalten, bildet in Wasser fast unlösliche, dunkelgrüne, mikroskopische Kryställchen.

Acetamino-phenazoxone,



Versetzt man die alkoholische Lösung des 1-Acetamino-phenazoxins mit konzentrierter wäßriger Eisenchloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst dunkelbraunrot infolge Bildung des entsprechenden Oxoniumsalzes. Innerhalb einiger Minuten erscheint dann eine blutrote Farbe. Ist die Lösung genügend konzentriert, so beginnt bald eine Krystallisation glänzend roter Nadeln. Da die Substanz in Wasser nicht unlöslich ist, so bleibt ein Teil gelöst und kann durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Durch Fraktionieren aus siedendem Wasser kann das Produkt in zwei Substanzen zerlegt werden. Die ersten Extrakte geben beim Erkalten eine reichliche Krystallisation flacher, gelblichroter Nadeln, während die folgenden zunächst fast nichts ausscheiden, auch wenn sie in der Hitze völlig gesättigt sind. Durch Eindampfen erhält man dann den zweiten Körper in Gestalt glitzernder, dunkelroter Körnchen. Beide, Nadeln wie Körnchen, schmelzen unter Zersetzung unscharf bei ungefähr 215°, zeigen jedoch verschiedene Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure. Die gelblichrote Lösung der Nadeln wird auf Zusatz von wenig Eis braunrot, die ebenfalls gelbrote der Körnchen dagegen schmutzig violett; auf Zusatz von viel Wasser werden dann beide wieder gelbrot. Die Nadeln wurden zur Analyse bei 110° getrocknet, während die Körner bisher infolge von Substanzmangel nicht analysiert werden konnten.



Durch länger fortgesetztes Erwärmen der mit etwas Wasser verdünnten, schwefelsauren Lösungen werden beide Körper verseift. In Anbetracht ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften ist Isomerie indessen kaum zweifelhaft, jedoch läßt sich nicht sagen, welcher von den beiden möglichen Strukturformeln die Nadeln und welcher die Körnchen entsprechen. Daß Azoxone vorliegen, kann jedoch nicht zweifelhaft sein, da das einfachste Azoxon unter denselben Bedingungen aus Phenazoxin erhalten wird¹⁾ und ferner 3-Acetamino-naphthophenazoxin unter ganz gleichen Verhältnissen in 3-Acetamino-phenonaphthazoxon²⁾ verwandelt wird, indem auch hier als Zwischenprodukt die Azoxoniumkörper entstehen.

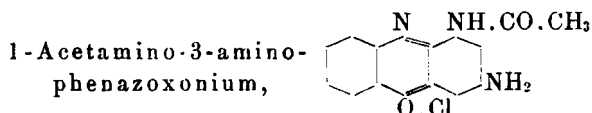
¹⁾ B. 35, 341 [1902].

²⁾ B. 40, 2077 [1907].

Versuche zur Darstellung von 1-Amino-phenazoxonium aus
1.3-Diamino-phenazoxonium.

Wir haben in der Einleitung erwähnt, daß die partielle Eutazotierung des 1.3-Diamino-phenazoxoniums nicht in gleicher Weise gelingt, wie diejenige des entsprechenden Azonium-Körpers. Der Grund liegt in der großen Unbeständigkeit des Monoamino-Derivats, welches sich hierbei zersetzt.

Wir möchten hier noch einige Beobachtungen mitteilen, die wir in Betreff des Verhaltens des Diamins zu Essigsäureanhydrid gemacht haben.



Übergießt man das trocken gepulverte Chlorid des 1.3-Diamino-phenazoxoniums¹⁾ mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so wird es kaum angegriffen. Setzt man jedoch etwas gepulvertes Chlorzink hinzu und schüttelt um, so geht es unter deutlicher Wärmeentwicklung rasch mit blutroter Farbe in Lösung, indem gleich darauf das Chlorzink-Doppelsalz des Monoacetyl-Derivats in glänzenden, schwarzroten Kryställchen fast völlig auskristallisiert. Es wird nach 12 Stunden abgesaugt, mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Äther abgewaschen. Um aus dem Doppelsalz das einfache Chlorid darzustellen, löst man je 1 g in 200 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade, filtriert und versetzt mit viel wäßriger Chlorammonium-Lösung, die mit Ammoniak vorher stark alkalisch gemacht wurde. Hierdurch fällt die Base als voluminöser, gelber Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit ammoniakhaltigem und dann mit reinem Wasser, suspendiert in je 100 ccm Wasser auf je 1 g angewandtes Zinkdoppelsalz und versetzt vorsichtig mit soviel verdünnter Salzsäure, daß diese eben zur Umwandlung in das mit blutroter Farbe in Lösung gehende Chlorid ausreicht. Man erwärmt unter Umrühren kurze Zeit, filtriert, wäscht mit Wasser nach und salzt das Filtrat mit Kochsalz aus. Zur Darstellung größerer Krystalle löst man in heißem Wasser unter Vermeidung des Siedens, filtriert und versetzt noch heiß mit etwas gesättigter, filtrierter Kochsalz-Lösung. Man erhält dann nach dem Abkühlen eine reichliche Krystallisation schwach metallisch grünglänzender, dunkelroter Prismen. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 110° getrocknet: sie halten bei dieser Temperatur noch 1 Molekül Krystallwasser zurück.

¹⁾ B. 32, 2603 [1899].

$C_{14}H_{12}N_3O_2Cl + H_2O$. Ber. C 54.63, H 4.55.

Gef. » 54.54, » 4.69.

Das Platin-Doppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wäßrigen Lösung des Chlorids als in Wasser so gut wie unlösliches, braunrotes, deutlich krystallinisches Pulver aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{14}H_{12}N_3O_2Cl)_2 PtCl_4$. Ber. N 9.17, Pt 21.28.

Gef. » 9.30, » 21.38.

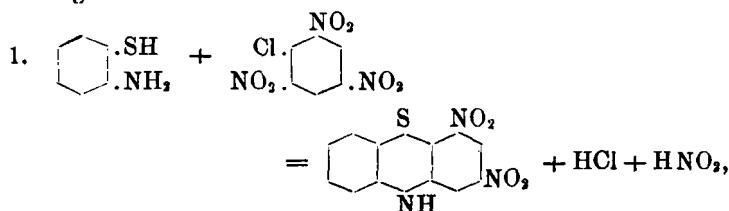
Die Base fällt, wie bereits erwähnt, aus der wäßrigen Lösung des Chlorids durch Ammoniak als gelber, flockig-krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag aus. Aus einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung des Chlorids in verdünntem Alkohol krystallisieren citronengelbe, verfilzte Nadelchen. Erhitzt man die alkoholische Lösung längere Zeit, so tritt völlige Zersetzung ein. Die Krystalle schmelzen zwischen 185° und 190° unter Zersetzung. Da Analysen verschiedener Präparate keine übereinstimmenden Zahlen gaben, kann die Frage, ob hier eine Pseudo-Form oder ein Anhydrid vorliegt, nicht beantwortet werden. Die Tatsache indessen, daß die Base des Monacetyl-Derivats gelb ist und blutrote Salze gibt, beweist mit Sicherheit, daß die in 1 befindliche Amino-Gruppe acetyliert ist, und zwar deswegen, weil das 3-Amino-phenazoxonium ebenfalls als Base gelb, als Salz blutrot gefärbt ist¹⁾. Wäre die in 3 befindliche Aminogruppe acetyliert, so müßten die Salze grün sein, etwa wie die Salze des 1-Amino-phenazoxoniums, welche oben beschrieben sind.

Lausanne, Org. Lab. d. Universität, 31. August 1911.

396. F. Kehrman und J. Steinberg: Über einige Derivate des 1,3-Diamino-phenazthioniums.

(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

Die HHrn. R. Mitsugi, H. Beyschlag und R. Möhlau²⁾ haben kürzlich die Ansicht ausgesprochen, daß die Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol auf Pikrylchlorid entsprechend folgender Gleichung verlaufe:



¹⁾ B. 42, 349 [1909].

²⁾ B. 43, 927 [1911].