

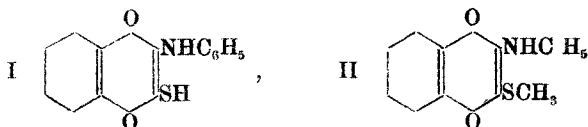
Über lineares (Benzo-naphtho)-parathiazin¹⁾;

von K. Fries und F. Kerkow.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule
Braunschweig.]

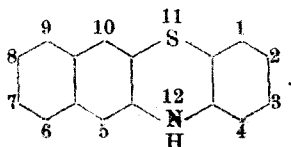
(Eingelaufen am 24. Juni 1921.)

2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinon setzt sich mit Natriumsulfid zum Natriumsalz des 2-Anilido-3-mercapto-1,4-naphthochinons (I) um, aus dem Dimethylsulfat den Methylthioäther (II) entstehen läßt.



Das freie Mercaptan I wird durch Luftsauerstoff rasch oxydiert. Dabei bildet sich aber nicht, wie man erwarten sollte, ein Disulfid, sondern eine blaue, prächtig krystallisierende Verbindung, in der das [*lin.* (Benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinon (III) vorliegt. Der weitere Verlauf der Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd läßt hierüber keine Zweifel bestehen. Man erhält zunächst ein um ein Sauerstoffatom reicheres Reaktionsprodukt,

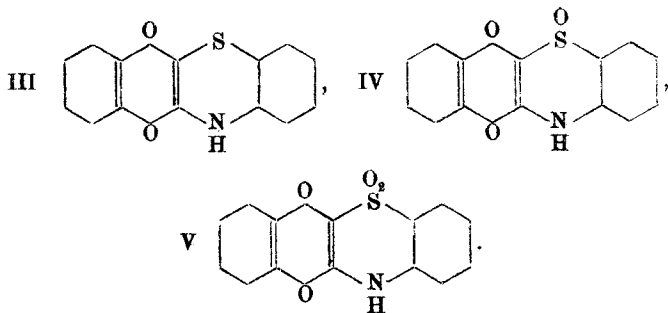
¹⁾ Benennung für die Verbindung:



Diese Benennung nach Hinsberg [diese Annalen **319**, 257 (1920)] scheint mir ebenso eindeutig, für die Bezeichnung von Abkömmlingen aber vorteilhafter als die im Literaturregister der organischen Chemie gebräuchliche [R. Stelzner, 1912/13], wonach die Verbindung Benzo-2,3-(naphthalino-2',2')-6,5-(thiazin-1,4) genannt werden muß. Bei Substitutionsprodukten sind hiernach zur Benennung gleichzeitig drei Bezifferungen nötig, was die Übersicht erschwert.

das sich durch seine Eigenschaften als *Sulfoxyd* zu erkennen gibt, und dem die Formel (IV) zukommt. Indem es noch ein zweites Sauerstoffatom aufnimmt, entsteht das *Sulfon* (V).

Falls das erste Oydationsprodukt des Mercaptans I ein Disulfid wäre, hätte das Endglied eine Sulfonsäure sein müssen.



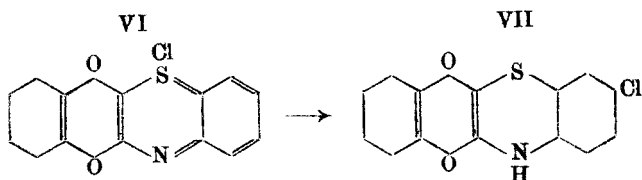
Durch Bromwasserstoff, bei Gegenwart von Schwefel-dioxyd, wird dem gelben Sulfoxyd IV, wie es zu erwarten ist¹⁾, der an das Schwefelatom getretene Sauerstoff wieder entrissen. In rauchender Salzsäure löst es sich auf. Das nach den eingehenden Untersuchungen von F. Kehrman und seinen Schülern²⁾ und von Barnett und Smiles³⁾ in der gelben Lösung befindliche *Naphthophenazthioniumchlorid* (VI) wandelt sich beim Erwärmen rasch in das *2-Chlor-[lin. (benzonaphtho)-parathiazin]-5,10-chinon* (VII) um, was an bekannte Vorgänge erinnert.⁴⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 757 (1911); diese Annalen 381, 313, 340 (1911).

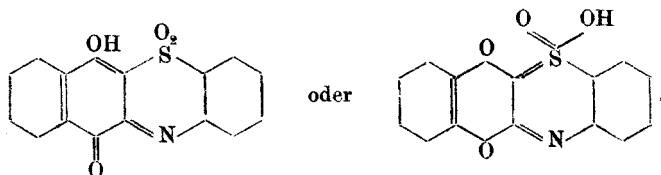
²⁾ z. B. diese Annalen 322, 67 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. 49, 53, 1013 und 2831 (1916); 54, 649 (1921).

³⁾ Journ. chem. Soc. 95, 1253 (1908); 97, 186 (1909); 98, 186 (1910).

⁴⁾ Barnett u. Smiles, Journ. chem. Soc. 97, 186 (1909) und Gazdar u. Smiles daselbst 99, 2252 (1909). — Zincke u. Jörg, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3365 (1909). — Fries u. Vogt diese Annalen 381, 315, 338 (1911).



Auch mit Alkalien bildet das Sulfoxyd IV Salze, die tiefrot gefärbt sind; es löst sich schon in Ammoniak und in verdünnter Sodalauge. Noch ausgeprägtere Säureeigenschaften hat das Sulfon V, dessen Natriumsalz schwer löslich ist und in roten Nadeln krystallisiert. Die Salze werden sich von besonderen Aciformen herleiten; für die des Sulfons z. B. stehen die folgenden Säuren zur Wahl:



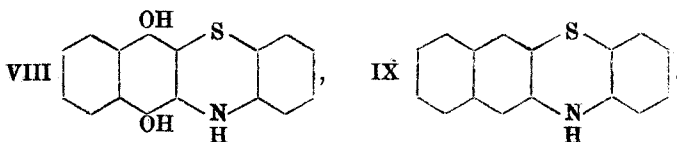
Daß es weder mit Dimethylsulfat noch mit Chlorkohlensäureester oder Acetylchlorid gelang, aus dem Natriumsalz Derivate zu gewinnen, spricht gegen das Vorhandensein eines phenolischen Hydroxyls als Träger der Säureeigenschaften.¹⁾

Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht aus dem blauen *Benzonaphthoparathiazinchinon* eine gelbe Küpe, aus der es in Berührung mit Luft sofort wieder ausfällt. Neigung, auf Wolle oder ungebeizte Baumwolle zu ziehen, ist in nur geringem Maße vorhanden.

In der Küpe befindet sich das Salz des *5,10-Dioxy-[lin. (benzonaphtho)-parathiazins]* (VIII), das sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Derivaten gewonnen wurde. Die kräftige Reduktion des Chinons IV mit Zinnchlorür-Eisessig führt zu einem sauerstofffreien

¹⁾ Das Dinitrodiphenylaminsulfoxid von Bernthsen, diese *Annalen* 230, 120 (1885), hat ebenfalls Säureeigenschaften.

Stoffe, der Mutterverbindung der bisher beschriebenen, dem *linearen (Benzonaphtho)-parathiazin* (IX). Damit ist auch das letzte der drei möglichen *Thiophenyl-naphthylamine*¹⁾ bekannt und leicht zugänglich geworden.



Wenn man *2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4* anstelle von Anilin mit anderen Aminen zur Umsetzung bringt, und die dabei entstehenden Abkömmlinge des einfachen *2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinons* den vorher beschriebenen Reaktionen unterwirft, so erhält man im Benzolkern substituierte Derivate des *lin. (Benzonaphtho)-parathiazins*.

Auch die Chinonkomponente läßt sich wechseln. Das *Dianilidodichlorchinon* z. B. setzt sich mit Natriumsulfid in ganz derselben Weise um, wie es das *Anilido-chlornaphthochinon* tut.²⁾

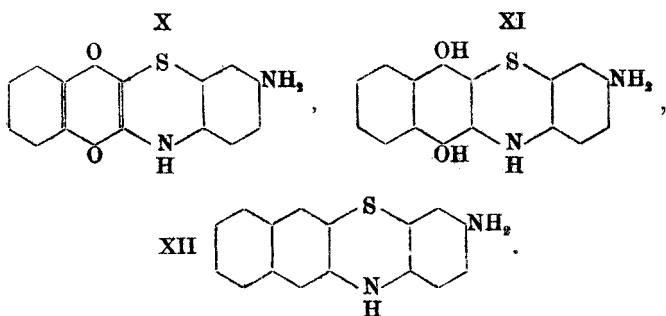
Wir bringen in dieser Mitteilung noch die Ergebnisse einer vorläufig abgeschlossenen Versuchsreihe, deren Endglied das *2-Amino-[lin. (benzonaphtho)-parathiazin]* (XII) ist.

Es wird durch Reduktion des grünen *2-Amino-[lin. (benzonaphtho)-parathiazin]-5,10-chinons* (X) erhalten, wobei als Zwischenglied das *2-Amino-5,10-dioxy-[lin. (benzonaphtho)-parathiazin]* (XI) entsteht, das sich auch in der Hydrosulfitküpe des Chinons vorfindet. Die überaus

¹⁾ Die beiden anderen sind von Kym, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2464 (1890), dargestellt und von Kehrman und seinen Schülern eingehend untersucht.

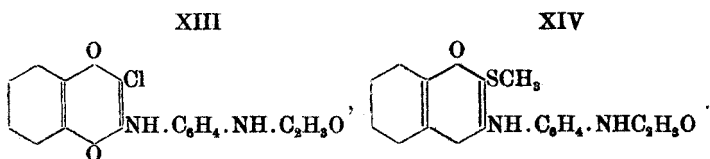
²⁾ Mit dem Studium der hierbei entstehenden Verbindungen hat sich vor dem Kriege, im Chemischen Institut der Universität Marburg, Herr Dr. med. Seligmann beschäftigt, der Ende 1914 den Tod fürs Vaterland starb. Die Ergebnisse der Untersuchung sind verloren gegangen, und diese ist im hiesigen Chemischen Institut erneut begonnen worden.

luftempfindliche Aminodioxyverbindung konnten wir nicht in reiner Form erhalten, wohl aber ihr N-Monoacetat und das Triacetat.

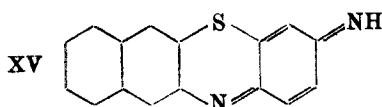


Zur Gewinnung des Aminochinons X bedienen wir uns seiner leicht verseifbaren Acetylverbindung, die sich bequem erhalten läßt, wenn das aus 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon und Acet-p-phenylendiamin entstehende 2-Chlor-3-[p-acetaminoanilido]-1,4-naphthochinon (XIII) mit Natriumsulfid in Reaktion gebracht und die dabei sich bildende Mercaptoverbindung der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterworfen wird.

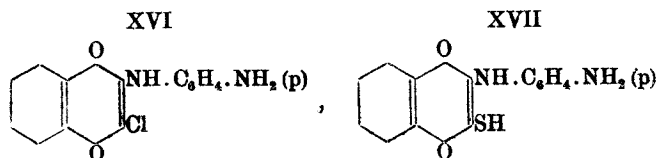
Aus der alkalischen Lösung des Mercaptans läßt sich durch Dimethylsulfat sein Methylthioäther XIV gewinnen.



Das Amino-(benzonaphtho)-parathiazin (XII) wird durch Luftsauerstoff oder auch durch Eisenchlorid zu einer Verbindung oxydiert, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, kleine, blauschwarze Kryställchen bildet. Durch Hydrosulfit wird sie in die Aminoverbindung zurückverwandelt. Es liegt ohne Zweifel ein Thiazim vor, dem die folgende Formel zukommt:



Wir haben das 2-Amino-[lin. (benzonaphtho)-parathiazin]-5,10-chinon (X) auch unmittelbar vom 2-(p-Aminoanilido)-3-chlor-1,4-naphthochinon (XVI) ausgehend gewonnen, indem wir dieses mit Natriumsulfid in Umsetzung brachten und das dabei entstehende Mercaptan (XVII) oxydierten. Der von dem Acetat XIII ausgehende Weg erweist sich aber als der bequemere.



Versuche.

2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon.

Die in der Literatur angegebenen Verfahren zur Darstellung des Dichlornaphthochinons sind für die Gewinnung größerer Mengen nicht geeignet. Wir verfahren wie folgt¹⁾:

300 g technische *Neville-Winther-Säure* (Na-Salz, 83-prozentig) und 300 g technisches Kaliumchlorat wurden in einer Porzellanschale mit 2 Liter Wasser und unter kräftigem Turbinieren langsam mit 1,7 Litern roher Salzsäure versetzt. Es tritt starke Erwärmung ein; die Lösung färbt sich dunkelbraun, später braunrot und gegen Schluß, wenn Chlor entweicht, gelb. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt ballt sich zu Klumpen. Die Reaktion nimmt ungefähr eine Stunde in Anspruch.

¹⁾ Inzwischen haben F. Ullmann u. M. Ettisch ein Verfahren veröffentlicht, nach dem man billiger arbeitet als nach dem unsrigen. Die Ausbeute an reinem Chinon ist ungefähr die gleiche. Ber. d. d. chem. Ges. 54, 261 (1921).

Das von der Flüssigkeit getrennte Rohprodukt wird mit kaltem Alkohol gut durchgearbeitet, scharf abgesaugt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 160°. Ausbeute 107 g, das sind 47 Proz. der Theorie. Der Alkohol der Mutterlaugen wurde abgetrieben, über gebranntem Kalk getrocknet, destilliert und bei neuen Zusätzen wieder verwandt.

Zur weiteren Reinigung wird das Chinon aus einer Retorte mit kurzem, weitem Hals in eine bedeckte Schale sublimiert und das Sublimat aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmilzt jetzt bei 186°.

Ausbeute: 40 Proz. der Theorie (auf die Naphthol-sulfosäure bezogen).

Das so gereinigte Produkt liefert, mit Anilin (2 Mol. auf 1 Mol. Chinon) in alkoholischer Lösung 20 Minuten gekocht, unmittelbar reines 2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinon in einer Ausbeute von 87 Proz.

I. lin. (Benzo-naphtho)-parathiazin und Abkömmlinge.

2-Anilido-3-methylmercapto-1,4-naphthochinon (II).

10 g 2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinon, in 200 ccm siedendem Alkohol suspendiert, werden mit einer heißen Lösung von 15 g krystallisiertem Natriumsulfid in 15 ccm Wasser versetzt, wodurch alsbald unter Blaufärbung Lösung eintritt. Nach 10 Minuten langem Kochen unter Rückfluß wird mit 200 ccm siedendem Wasser verdünnt, nochmals aufgeköcht und von kleinen Mengen eines ungelösten Stoffes abfiltriert. Das Filtrat enthält das 2-Anilido-3-mercapto-1,4-naphthochinon (I) als Natriumsalz gelöst.

Die mit 50 ccm 10 prozentiger Natronlauge versetzte Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit Dimethylsulfat, das in kleinen Anteilen zugefügt wird, so lange geschüttelt, bis sich der aus geschiedene Methylthioäther nicht mehr vermehrt. Er wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, mit kaltem Alkohol gut durchgearbeitet, abgesaugt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Violette,

lange, derbe Nadeln; Schmelzp. 143°. In Alkohol, Eisessig und in Aceton ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzin.

0,1256 g gaben 0,3194 CO₂ und 0,0518 H₂O.

0,1080 g „ 0,0872 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₃ O ₂ NS	Gef.
C	69,11	69,35
H	4,44	4,61
S	10,86	11,09

Die Lösungen der Verbindung sind kirschrot gefärbt, auch die in konz. Schwefelsäure. Wäßrige Alkalien wirken nicht ein, alkoholisches Kali löst mit violetter Farbe.

[*lin.* (*Benzo-naphtho*)-*parathiazin*]-5,10-*chinon* (III).

Die Lösung des Natriumsalzes von 2-*Anilido*-3-*mercapto*-1,4-*naphthochinon*, nach der Vorschrift bereitet, die für die Darstellung des vorher beschriebenen Methylthioäthers gegeben ist, wird in verdünnte Salzsäure gegossen. Das sich ausscheidende, dunkelviolette Mercaptan wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann mit 200 ccm Alkohol, unter Leiten von Luft durch die Lösung, 1 Stunde gekocht. Dabei entsteht das in Alkohol schwer lösliche Thiazinderivat, das zur Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Stahlblaue, derbe Krystalle; gepulvert hellblau. Schmelzp. 308°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, abgesehen von Nitrobenzol, von dem es heiß leicht aufgenommen wird.

0,1298 g gaben 0,3301 CO₂ und 0,0407 H₂O.

0,1558 g „ 0,3975 CO₂ „ 0,0514 H₂O.

0,1551 g „ 0,1308 BaSO₄.

0,1569 g „ 0,1343 BaSO₄.

0,3937 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₉ O ₂ NS	Gef.
C	68,78	69,36
H	3,25	3,51
N	5,02	5,28
S	11,46	11,58

Olivgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure. Alkoholische Natronlauge löst langsam mit grüner Farbe; Zusatz von Natriumsulfid ändert weder Farbe noch Löslichkeit.

Sulfoxyd des [lin. (Benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinons (IV).

Eine Suspension von 2 g *Benzonaphthothiazin-5,10-chinon* in 30 ccm Eisessig wird mit 0,9 ccm Perhydrol versetzt und unter dauerndem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Hauptteil in Lösung gegangen ist und die Lösung gelbe Farbe annimmt, was nur kurze Zeit dauert. Dann wird sofort filtriert und Wasser in Teilen, bis zur jedesmaligen Trübung, zugefügt. Das Sulfoxyd scheidet sich in Form roter Kryställchen ab. Gießt man die Eisessiglösung in Wasser, so fällt es als hellgelbes Pulver aus. Aus dem ungelöst gebliebenen Teil erhält man durch Ausziehen mit Natronlauge, in der sich das Sulfoxyd löst, noch eine weitere Menge desselben.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am besten noch in siedendem Eisessig. Dabei erleidet es aber eine Zersetzung, die Lösung wird zuerst braun und dann grünlich. Auch in Nitrobenzol, in dem es sich leicht löst, tritt diese Zersetzung ein. Zur Reinigung wurde das Sulfoxyd in 1 n-Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.

0,1109 g gaben 0,0872 BaSO₄.

0,1502 g „ 0,1193 BaSO₄.

Ber. für C ₁₆ H ₉ O ₃ NS		Gef.	
S	10,86	10,81	10,91

Das Sulfoxyd ist eine amphotere Verbindung. Es löst sich schon in warmer Sodalauge mit tieferer Farbe auf, in verdünnter, kalter Natronlauge spielend leicht. Andererseits löst sich das feinpulvrige Sulfoxyd, wie man es beim Fällen seiner alkalischen Lösungen mit

verdünnten Säuren erhält, auch in rauchender Salzsäure leicht auf. Aus der gelben Lösung des Thiazoniumchlorides (VI) scheiden sich bei langem Stehen grünliche Flocken, beim Erwärmen sehr rasch blaue Flocken ab, in denen ein [*Chlorbenzo*]-*naphthothiazin*chinon (VII) vorliegt.

Versuche, aus den tiefroten Lösungen der Alkalisalze des Sulfoxyds mittels Dimethylsulfat oder Chlor-kohlensäureester einen beständigen Abkömmling der Aciform zu erhalten, waren ohne Erfolg.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig bei Gegenwart von Bisulfid bildet sich leicht das *Benzonaphthothiazin*chinon zurück.

Sulfon des [lin. (Benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinons (V).

1 Tl. der Thiazinverbindung in fein gepulverter Form wird in 5 Tln. Eisessig suspendiert und mit 2 Tln. Perhydrol 2 Stunden auf dem Wasserbade, unter kräftigem Umschütteln, erhitzt. Das sich bildende, schwer lösliche Sulfon scheidet sich aus; es wird abfiltriert und mit heißem Eisessig und dann mit Alkohol gewaschen. So erhält man es unmittelbar rein, in Form derber, orangeroter Krystalle, die über 360° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, bis auf Nitrobenzol, schwer löslich. Aus Nitrobenzol läßt es sich gut umkrystallisieren und bildet dann goldglänzende Blättchen.

0,1844 g¹⁾ gaben 0,4151 CO₂ und 0,0430 H₂O.

0,1657 g¹⁾ „ 0,1295 BaSO₄.

0,1602 g²⁾ „ 0,1210 BaSO₄.

¹⁾ Orangerote Krystalle. ²⁾ Goldglänzende Blättchen.

	Ber. für C ₁₆ H ₆ O ₄ NS	Gef.	
C	61,71	61,39	
H	2,91	2,61	
S	10,30	10,74	10,37

Das Sulfon löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Es ist eine Säure, die sich in Sodalaugelöst; aus der heißen Lösung fällt das schwerlösliche Natriumsalz in roten Nadeln aus. Im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, hält dieses ein Molekül Wasser fest.

0,1366 g gaben 0,0253 Na_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{NSNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	Gef.
Na	6,56

Gegen Bromwasserstoff-Eisessig ist das Sulfoxid, im Gegensatz zum Sulfoxid, ganz beständig; es ist auch in konz. Salzsäure unlöslich.

2-Chlor-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinon (VII).

Fein verteiltes Sulfoxid des *Benzonaphthothiazin-chinons* wird in Eisessig aufgeschlämmt, rauchende Salzsäure zugefügt und das Ganze einige Minuten gekocht. Zunächst tritt Lösung ein, und dann scheidet sich alsbald die Chlorverbindung in blauen Flocken ab. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet sie blaue, derbe Nadelchen. Schmelzp. 303° . In Alkohol und in Aceton sehr schwer löslich, schwer in Eisessig und in Toluol, ziemlich leicht in Nitrobenzol. Verhält sich ganz wie die chlorfreie Verbindung.

0,1451 g gaben 0,0625 AgCl .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{NSCl}$

	Gef.
Cl	11,31

2-Brom-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinon.

Sie wird aus dem Sulfoxid, wie die vorher beschriebene Chlorverbindung, durch Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig gewonnen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Stahlblaue Nadeln. Schmelzp. 309° . Löslichkeiten und sonstige Eigenschaften wie die der Chlorverbindung.

0,2525 g gaben 0,4902 CO_2 und 0,0536 H_2O .

0,1507 g „ 0,0810 AgBr und 0,0920 BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{NSBr}$

	Gef.
C	53,62

	52,95
H	2,25

	22,88
Br	22,33

	8,48
S	8,94

Nimmt man die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Sulfoxid bei Gegenwart von viel Natriumbisulfid vor, dann entsteht das halogenfreie Parathiazin (III).

0,1651 g gaben 0,4134 CO₂ und 0,0615 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ O ₂ NS	Gef.
C	68,29	68,29
H	3,94	4,18

Die gelblich gefärbte Lösung des Hydrochinons in Natronlauge verhält sich wie eine Küpe; beim Einblasen von Luft fällt das blaue Chinon aus.

Konz. Schwefelsäure gibt eine violette Lösung, die Farbe wird aber bald grünlichbraun und auf Wasserzusatz fallen blaue Flocken aus.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig in weißen, silberglänzenden Blättchen. Schmelzp. 258°.

0,1749 g gaben 0,1073 BaSO₄.

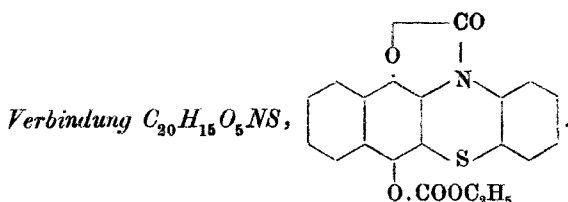
	Ber. für C ₂₀ H ₁₅ O ₄ NS	Gef.
S	8,78	8,43

Dimethyläther. 4 g *Benzonaphthothiazin* werden mit einigen ccm Alkohol behandelt, dann mit 10 ccm 33prozentiger Kalilauge und Hydrosulfit zur gelben Küpe gelöst, nochmals 10 ccm starke Lauge hinzugegeben und unter Luftabschluß mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat geschüttelt, bis sich das Reaktionsprodukt als gelber, flockiger Niederschlag zusammenballt, was etwa 2 Stunden dauert. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wird aus Alkohol umkrystallisiert. Große, schwach gelbliche, anscheinend monokline Tafeln; Schmelzp. 134°.

0,2396 g gaben 0,6134 CO₂ und 0,1059 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₅ O ₂ NS	Gef.
C	69,86	69,82
H	4,89	4,94

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine im auffallenden Licht blauviolette, im durchfallenden Licht rotviolette Lösung. Durch Salpetersäure oder durch Bromdämpfe wird der Dimethyläther blau gefärbt.



Die Umsetzung der vorher beschriebenen Dioxyverbindung mit Chlorkohlensäureester führt nicht zu einem Dicarbäthoxyderivat, sondern zu einer um ein Molekül Alkohol ärmeren Verbindung, der man wohl ohne Bedenken die obige Formel zuerteilen kann.

Eine Lösung des *Benzonaphthothiazin*chinons in Hydro sulfid und Natronlauge wird mit Chlorkohlensäureester durchgeschüttelt, bis keine Ausscheidung mehr zu beobachten ist. Das gelbe Reaktionsprodukt wird mit Alkohol verrieben, scharf abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Zu Büscheln vereinigte, grünstichig gelbe Nadelchen, die sich gegen 190° dunkel färben und bei 203° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Aceton und in Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, schwer in Benzin.

0,2010 g gaben 0,4684 CO_2 und 0,0733 H_2O .

0,1861 g „ 0,4351 CO_2 „ 0,0689 H_2O .

0,1712 g „ 0,1094 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5NS$		Gef.
C	63,30	63,56	63,66
H	3,54	4,08	4,14
S	8,46		8,77

Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Versuche, durch gemäßigte Verseifung die freie Monoxyverbindung zu erhalten, schlugen fehl. Es wurde immer die Dioxyverbindung zurückerhalten, die an der Luft rasch zum Chinon oxydiert wird.

in. (Benzo-naphtho)-parathiazin (IX).

Wird das *Benzonaphthothiazin*chinon mit Zinnchlorür-Eisessig in reichlichem Überschuß auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt, dann erhält man das sauerstofffreie

Reduktionsprodukt als gelblich gefärbte, krystalline Ausscheidung. Es wird abgesaugt, mit Eisessig und dann mit Alkohol gewaschen, getrocknet und im Vakuum sublimiert. Man erhält es so in großen, gelblichen, durchsichtigen Blättern. Aus Toluol läßt es sich gut umkrystallisieren. Gelblich gefärbte Nadelchen, Schmelzpunkt 277° nach vorherigem Sintern. In Alkohol, Eisessig und in Benzol ziemlich schwer löslich, mäßig in Toluol, schwer in Benzin.

0,1212 g gaben 0,3430 CO_2 und 0,0497 H_2O .
 0,0967 g „ 0,0939 BaSO_4 .
 0,3150 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NS}$	Gef.
C	77,06	77,18
H	4,45	4,59
N	5,62	5,92
S	12,87	13,33

Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violett gefärbte Lösung, ist gegen alkoholisches Kali beständig.

II. 2-Amino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin] und Abkömmlinge.

2-(*p*-Amido-anilido)-3-chlor-1,4-naphthochinon (XVI).

22,7 g 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, in 250 ccm siedendem Alkohol verteilt, werden mit 21,6 g *p*-Phenylen-diamin versetzt und 20 Minuten unter Rückfluß gekocht.

Das beim Erkalten sich vollständig abscheidende Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschen und aus Toluol umkrystallisiert. Blauviolette Krystalle; Schmelzpunkt liegt über 360° . Mäßig löslich in Alkohol und in Benzol, ziemlich leicht in Toluol. Ausbeute 83 Proz. der Theorie.

0,1253 g gaben 0,0591 AgCl .
 Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ Gef.
 Cl 11,87 11,66

Die Lösungen in Alkohol und Toluol sind rot gefärbt, die in konz. Schwefelsäure kirschrot, die in alkoholischem Kali blau.

2-[*p*-Acetamino-anilido]-3-chlor-1,4-naphthochinon (XIII).

9 g 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, in 200 ccm siedendem Alkohol verteilt, werden mit einer Lösung von 12 g *Acet-p-phenylendiamin* in 50 ccm Alkohol versetzt und die Flüssigkeit 20 Minuten im Sieden gehalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in roten Krystallen ab, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Purpurrote, prismatische Kryställchen; Schmelzp. 271° unter Zersetzung. Ausbeute 12,8 g = 94 Proz. der Theorie. Mäßig löslich in Alkohol und in Eisessig, wenig in Benzol, schwer in Benzin.

0,4570 g gaben 0,1864 AgCl.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₃ O ₃ N ₂ Cl	Gef.
Cl	10,41	10,08

Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine carminrote Lösung mit violetterm Stich, mit alkoholischem Kali eine rein blaue Lösung.

2-[*p*-Acetamino-anilido]-3-methylmercapto-1,4-naphthochinon (XIV).

Versetzt man eine Suspension von 5 g der vorher beschriebenen Verbindung in 50 ccm siedendem Alkohol mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5,9 g krystallisiertem Natriumsulfid, dann geht alsbald unter Blaufärbung alles in Lösung. Nach 10 Minuten langem Kochen wird mit 50 ccm heißem Wasser verdünnt, nochmals aufgeköcht und die das Natriumsalz des 2-[*p*-Acetaminoanilido]-3-mercapto-1,4-naphthochinons enthaltende Lösung filtriert.

Zur Gewinnung des Methylthioäthers wird mit 50 ccm 10prozentiger Natronlauge versetzt und mit Dimethylsulfat, das nach und nach zugegeben wird, so lange geschüttelt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt. Das abgesaugte Reaktionsprodukt wird mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Indigoblaue, kleine Krystalle; Schmelzp. 243°. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und in Chloroform, besser in

Eisessig, schwer in Benzin. Die Lösungen, auch die in konz. Schwefelsäure, sind kirschrot gefärbt. Alkoholisches Kali löst mit violetter Farbe.

0,2767 g gaben 0,6588 CO₂ und 0,1174 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₆ O ₃ N ₂ S	Gef.
C	64,73	64,93
H	4,58	4,75

2-Acetamino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinon.

Eine das Natriumsalz des 2-[*p*-Acetaminoanilido]-3-mercapto-1,4-naphthochinons enthaltende Lösung, wie sie für die Gewinnung des vorher beschriebenen Thioäthers hergestellt wird, gießt man in verdünnte Salzsäure, saugt den Niederschlag ab, suspendiert ihn in Alkohol und kocht unter Durchleiten eines lebhaften Luftstromes eine Stunde. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird sofort abgesaugt und zweimal mit Toluol ausgekocht, das dem grünen Pulver eine geringe Menge eines blauen Stoffes entzieht. Dann wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Grüne, feine Nadeln, die sich oberhalb 290° unter Braunfärbung zu zersetzen beginnen und dann gegen 340° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, mäßig in Nitrobenzol.

0,1979 g gaben 0,4668 CO₂ und 0,0660 H₂O.

0,2592 g „ 0,1845 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₂ O ₂ NS	Gef.
C	64,27	64,33
H	3,60	3,72
S	9,53	9,78

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün gefärbt. Mit Hydrosulfit entsteht eine gelbe Küpe, aus der Luftsauerstoff den grünen Farbstoff rasch wieder zur Abscheidung bringt. Die Neigung, auf ungebeizte Baumwolle aufzuziehen, ist gering.

Sulfoxyd des 2-Acetamino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinons.

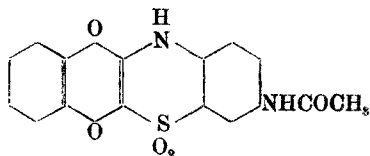
2 g [Acetylaminobenzo]-naphthothiazinchinon, in 50 ccm Eisessig verteilt, werden mit 1 ccm Perhydrol unter Um-

schwenken auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein deutlicher Farbumschlag nach Rot eintritt. Dann wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei unverändertes Thiazin zurückbleibt. Aus der bläulichroten Alkalilösung fällt das Sulfoxyd beim Ansäuern als braunrotes Pulver aus. In Alkohol, Aceton und in Toluol ist es sehr schwer, in Eisessig und in Nitrobenzol schwer löslich. Beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln erleidet es Zersetzung. Zur Reinigung wird es darum nochmals in verdünntem Alkali gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann mit 50° warmem Alkohol ausgewaschen. Schmilzt um 330° herum unter Zersetzung; vorher tritt Sintern ein.

0,1621 g gaben	0,1100 BaSO ₄ .	
	Ber. für C ₁₈ H ₁₂ O ₄ N ₂ S	Gef.
8	9,10	9,32

Mit Bromwasserstoff-Eisessig bei Gegenwart von Bisulfit wird die Ausgangsverbindung zurückgebildet. In rauchender Salzsäure löst sich das Sulfoxyd, und beim Erwärmen fällt ein chlorhaltiges Thiazinderivat aus, das nicht näher untersucht wurde.

*Sulfon des 2-Acetamino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-
5,10-chinons,*



Die Darstellungsweise ist die gleiche, wie die des vorher beschriebenen Sulfoxydes, nur wird die dreifache Menge Perhydrol verwandt und so lange erwärmt, bis das Reaktionsprodukt nur aus braunroten Nadelchen besteht. Zur Reinigung wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Braunstichig rote, derbe Nadelchen, die bei 360° noch nicht geschmolzen sind. In den gewöhn-

lichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Nitrobenzol schwer.

0,1620 g gaben	0,1005 BaSO ₄ .	
	Ber. für C ₁₈ H ₁₃ O ₅ N ₂ S	Gef.
S	8,71	8,51

Mit Alkalien entstehen rote, auch in heißem Wasser schwer lösliche Salze.

2-Amino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinon (X).

Zu dieser Verbindung kommt man auf zwei Wegen. Einmal entsteht sie aus dem 2-[*p*-Amidoanilido]-3-chlor-1,4-naphthochinon mit Schwefelnatrium und darauffolgender Oxydation des entstandenen Mercaptans durch Luftsauerstoff. Dann läßt sie sich durch Verseifung ihres oben beschriebenen Acetats gewinnen. Dieser Weg ist der vorteilhaftere:

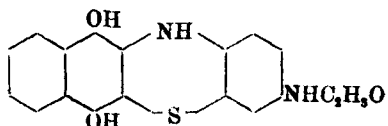
1 Tl. des Acetats wird mit 150 Tln. starker Schwefelsäure (1:1) eine Stunde gekocht, bis die Ausscheidung rein blau aussieht. Das Reaktionsprodukt, ein schwefelsaures Salz, wird zuerst mit verdünntem Ammoniak behandelt und dann mit Alkohol verrieben. Das grüne, krystallinische Pulver, das man so erhält, krystallisiert aus Nitrobenzol in dicken, spießförmigen Gebilden, die blauschwarzen Oberflächenglanz zeigen und im durchfallenden Lichte grün sind. Färbt sich von 240° ab dunkel, sintert gegen 240° und schmilzt bei etwa 290°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich, leicht in siedendem Nitrobenzol.

0,1667 g gaben	0,3963 CO ₂ und	0,0543 H ₂ O.
0,0796 g	„	0,0640 BaSO ₄ .
	Ber. für C ₁₈ H ₁₀ O ₄ N ₂ S	Gef.
C	65,27	64,84
H	3,43	3,64
S	10,90	11,04

Die Salze der Aminoverbindung sind blau; das salzsaure und das schwefelsaure Salz lösen sich in Wasser schwer. In alkoholischem Kali ist die Verbindung mit gelber Farbe löslich. Aus der gelben Hydrosulfitküpe

wird sie durch Luftsauerstoff leicht wieder ausgeschieden. Die Affinität der Leukoverbindung zur Baumwollfaser ist größer als die der einfachen. Konz. Schwefelsäure gibt eine olivgrüne Lösung.

2-Acetamino-5,10-dioxy-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin],



Das Acetamino-(naphthobenzothiazin)-chinon wird mit Zinnchlorür-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur so lange geschüttelt, bis alles in einen Brei hellgrüner Kryställchen übergegangen ist. Dann wird in verdünnte Salzsäure gegossen, die hellgrünen Kryställchen werden abgesaugt, mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. In dem schwach gefärbten Reaktionsprodukt liegt das salzsaure Salz der oben formulierten Verbindung vor. Farblos ließ es sich nicht erhalten, weil es außerordentlich luftempfindlich ist. Namentlich in feuchtem Zustande wird es an der Luft rasch in das grüne Chinon zurückverwandelt. Die freie Verbindung hat sich darum auch nicht gewinnen lassen.

Das Chlorhydrat hält kleine Mengen von Zinnchlorür fest gebunden. Die für die folgenden Analysen benutzte Substanz enthielt 1,22 Proz. SnCl_2 . Bei den hier angegebenen Substanzmengen ist der Gehalt an SnCl_2 abgerechnet. Auch bei der Angabe der gefundenen Menge AgCl ist das aus dem Zinnsalz stammende AgCl abgezogen.

0,2499 g gaben 0,5272 CO_2 und 0,0963 H_2O .

0,2887 g „ 0,6099 CO_2 „ 0,1090 H_2O .

0,2314 g „ 0,0879 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl}$	Gef.	
C	57,65	57,53	57,82
H	4,03	4,31	4,24
Cl	9,46		9,39

2-Acetylamino-5,10-diacetoxy-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]. Aus dem Chlorhydrat der Dioxyverbindung mit

Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert das Triacetat in glänzenden Flitterchen, die sich bei 250° dunkel zu färben beginnen und bei 257° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und in Eisessig mäßig löslich, schwer in Benzol.

0,2475 g gaben 0,5643 CO₂ und 0,1032 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₆ O ₆ N ₂ S	Gef.
C	62,53	63,18
H	4,30	4,66

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot gefärbt.

Alkalien und Mineralsäuren verseifen das Triacetat zur freien Aminodioxyverbindung, die außerordentlich luftempfindlich ist. In reinem Zustande konnten wir sie nicht erhalten.

2-Amino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin] (XII).

Fein gepulvertes Acetylamidobenzonaphthothiazinchinon wird mit Zinnchlorür-Eisessig im Überschuß 10 Stunden im Wasserbad erhitzt. Allmählich löst sich das Acetat; aus der roten Lösung fallen dann später goldglänzende Krystalle aus, in denen ein Zinndoppelsalz der Aminoverbindung vorliegt. Es tritt also gleichzeitig Verseifung und Reduktion ein.

Zur Entfernung des Zinns wird das Salz mit einer starken Schwefelnatriumlösung, unter Zugabe von etwas Alkohol, einige Zeit gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert man das in gelblichen Flocken ausgeschiedene Amin ab, wäscht es gründlich mit Wasser, löst in Eisessig und fällt das salzsaure Salz durch Zugabe von rauchender Salzsäure aus.

Schwach olivgrün gefärbte Kryställchen, die sich beim Stehen an der Luft dunkel färben. In Wasser schwer löslich.

0,1969 g gaben 0,4549 CO₂ und 0,0800 H₂O.

0,1265 g „ 0,0594 AgCl und 0,0993 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ N ₂ S.HCl	Gef.
C	63,87	63,26
H	4,36	4,56
Cl	11,79	11,61
S	10,66	10,78

Die freie Amidoverbindung, aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol gewonnen, stellt ein gelb gefärbtes Pulver dar, das sich an der Luft rasch grün und später dunkel färbt. Sie schmilzt bei 280° unter Zersetzung; vorher findet Sinterung und Dunkelfärbung statt. Aus der violett gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz ein schwarzer Stoff aus.

Acetylverbindung. Aus dem Chlorhydrat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig in grünstichig gelben Krystallen, die sich von 278° ab dunkler färben und bei 285° unter Zersetzung schmelzen.

0,1088 g gaben	0,2805 CO ₂ und	0,0487 H ₂ O.
	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ ON ₂ S	Gef.
C	70,54	70,31
H	4,61	5,01

lin. (Benzonaphtho)-2-thiazin (XV).

Das salzsaure Salz des Aminothiazins wurde in 50prozentigem Alkohol verteilt und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Durch die siedende Flüssigkeit wurde 4 Stunden lang ein Luftstrom geleitet, wobei die grüne Verbindung in eine blauschwarze überging. Zur Reinigung wurde sie mehrmals mit Alkohol ausgezogen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Blauschwarze, kleine Kryställchen, die oberhalb 260° erweichen und bei 290° unter Zersetzung schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, von Nitrobenzol abgesehen, schwer löslich.

0,1842 g gaben	0,3576 CO ₂ und	0,0504 H ₂ O.
	Ber. für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ S	Gef.
C	73,24	72,68
H	3,84	4,20

Mit alkoholhaltiger, alkalischer Hydrosulfitlösung erwärmt, wird das Thiazin in das *Amino-[benzonaphtho-thiazin]* zurückverwandelt.