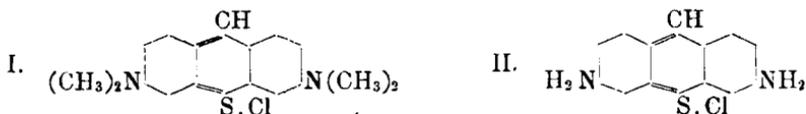


35. F. Kehrmann und L. Löwy: Über das einfachste Thio-pyronin ¹⁾.

(Eingegangen am 17. Januar 1912.)

Wenn man die von Sandmeyer²⁾ gefundene Bildungsweise des Thiopyronins (3.6-Tetramethyl-diamino-xanthionium), Formel I, aus



Tetramethyldiamido-diphenylmethan und Schwefelsesquioxyd auf das Diamino-diphenylmethan überträgt, erhält man nur Spuren von Farbstoff. Verwendet man jedoch das Diacetyl-Derivat des letzteren, so entsteht das Diacetyl-Derivat des einfachsten Thiopyronins (II) in hinreichender Menge, um eine Untersuchung seiner wesentlichsten Eigenschaften zu gestatten.

Salze des 3.6-Diamino-xanthioniums (Formel II).

10 g Schwefelblumen werden in möglichst wenig Oleum von 65 % bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit mit dem Doppelten ihres Volumens 25-proz. Oleum vermischt. In diese auf -10° abgekühlte, nunmehr blaugrüne Flüssigkeit trägt man innerhalb 15 Minuten unter stetigem Rühren eine Mischung aus 10 g Diacetaminodiphenylmethan und 20 ccm Eisessig ein, wobei man durch äußere Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über $+10^{\circ}$ steigt. Die entstandene orangegelbe Lösung gießt man auf zerkleinertes Eis, wobei Schwefeldioxyd entweicht, und erwärmt nun auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen des Eises. Die fast farblose Lösung wird von dem rötlich gefärbten, ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und langsam zum Sieden erhitzt. Hierbei entweicht von neuem Schwefeldioxyd, indem sich die Flüssigkeit orangegelb färbt und nun das Sulfat des Diacetylthionins enthält. Bei länger fortgesetztem Erwärmen macht die gelbe Farbe einer ponceauroten Platz. Unter Abspaltung der Acetylgruppen entsteht das Salz des Amino-Körpers. Man neutralisiert nabezu mit fester Soda, kühlt auf 30° ab, saugt den undeutlich kristallinischen, dunkelroten Niederschlag ab, wäscht etwas mit kaltem Wasser und übergießt denselben in einem Kölbchen mit soviel konzentrierter Salzsäure, daß auf 1 g Niederschlag etwa 10 ccm kommen. Hierbei geht die Hauptmenge des Produkts, welche aus einer Sulfo-

¹⁾ L. Löwy, Doktor-Dissertation. Lausanne, E. Frankfurter.

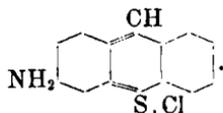
²⁾ D. R.-P. 65739 (J. R. Geigy & Co.).

säure des Farbstoffs besteht, in Lösung, während sich das Chlorid des nicht sulfierten Anteils in kleinen, grünlänzenden Krystallen allmählich ausscheidet. Die Ausbeute an letzterem ist ziemlich schwankend, bisweilen minimal, bisweilen nahezu ein Drittel des Gesamt-Farbstoffs, welcher seinerseits selten mehr als 10% der angewandten Diphenylmethan-Base beträgt. Die Resultate verschiedener Darstellungen von rohem Chlorid wurden vereinigt, mit siedendem Wasser ausgezogen und das rote, fluorescierende Filtrat mit etwas Kochsalz gefällt. Schließlich wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol das Chlorid vollkommen rein erhalten. Unsere Gesamt-Ausbeute an demselben betrug etwa 2½ g nach Verarbeitung einiger Hunderte Gramm Diphenylmethan-Base.

Das Chlorid bildet metallgrüne Nadeln oder ziemlich dicke Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit scharlachroter Farbe und grünlich-gelber Fluorescenz. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist orange-gelb und fluoresciert ziemlich stark grünlich-gelb; auf Zusatz von Wasser wird sie zunächst dunkelrot und durch starkes Verdünnen gelblich-rosa und sehr stark grünlich-gelb fluorescierend. Mit Ammoniumcarbonat erzeugt die wäßrige Lösung einen roten, flockigen Niederschlag des Carbonats, welcher beim Erwärmen mit roter Farbe in Lösung geht. Ammoniak dagegen entfärbt sofort unter Bildung der Carbinol-Base, welche farblos in Äther geht und daraus beim Verdunsten in farblosen Kryställchen sich ausscheidet. Essigsäure entzieht dieselbe der ätherischen Lösung unter Bildung des roten Acetats. Tannierte Baumwolle wird in klaren, scharlachroten Tönen, reiner und gelbstichiger als von Phenosafranin, angefärbt. Das Jodid fällt auf Zusatz von Jodkalium in scharlachroten, in heißem Wasser beträchtlich löslichen Flocken aus, ebenso das Nitrat, das während des Erkaltens in Nadelchen krystallisiert. Das Bichromat bildet in Wasser unlösliche, dunkelrote Flocken, das Chloroplatinat, wie gewöhnlich dargestellt, ist in Wasser unlöslich, schön rot und krystallinisch; es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{13}H_{11}N_2S Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 36.19, H 2.55, N 6.49, Pt 22.62.
Gef. » 35.59, » 2.81, » 6.21, » 22.66.

Apothiopyronin (3-Amino-xanthionium),



Das vorstehend beschriebene Chlorid des Diaminokörpers wurde in der eben ausreichenden Menge eines erkalteten Gemisches von 1 Tl. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser gelöst, mit etwas Eis vermischt, mit genau 1 Mol. Natriumnitrit in wäßriger Lösung diazotiert, mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt und nach 2-stündigem Stehen der Alkohol durch Abblasen entfernt. Die erhaltene,

etwas blautichig-rote Lösung wurde von einem unlöslichen Nebenprodukt abfiltriert und der Niederschlag mit wenig heißem Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat ließ sich das Nitrat des Monamins durch festes Natriumnitrat aussalzen. Dasselbe, ein undeutlich kristallinischer, roter Niederschlag, wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff in das Chloroplatinat verwandelt. Dieses, ein in Wasser wenig lösliches, dunkelrotes Pulver, wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Die Ausbeute an dem Monamin war zu gering, um ein eingehenderes Studium zu erlauben. Es scheint nicht oder nur sehr schwach zu fluorescieren.

Lausanne, 12. Januar 1912. Organisches Laboratorium der Universität.

36. Rudolf Pummerer und Gustav Dorf Müller: Einiges über Iso-phthalanil.

[Mitteilung aus dem Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

1. Umlagerung von Iso-phthalanil in Phthalanil.

Van der Meulen¹⁾ hat nach der Methode von Hoogewerff und van Dorp durch Erwärmen von Phthalanilsäure mit Acetylchlorid Iso-phthalanil (I.) dargestellt, das sich beim Erhitzen auf 250° allmählich in das symmetrische Phthalanil (II.) umlagert:



Wir haben gefunden, daß diese Isomerisation schon sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wenn man das feingepulverte Isoanil mit starker Kaliumcarbonatlösung schüttelt. Das schwach grünlichgelbe Isoanil (Schmp. 116°) begann schon nach wenigen Minuten heller zu werden, nach 5 Stunden war eine Probe von 0.1 g, die mit 15 ccm einer 44-prozentigen Lösung geschüttelt worden war, vollkommen weiß geworden und zum größten Teil in

¹⁾ R. 15, 282 [1896].