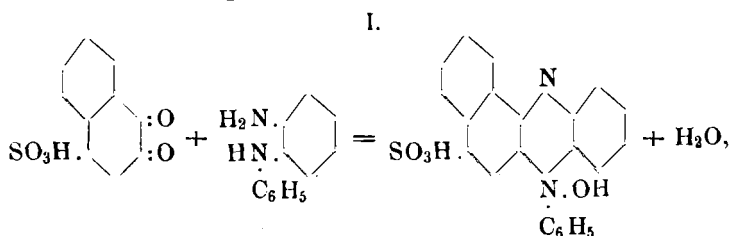


384. F. Kehrmann und E. Locher: Ueber die Azoniumverbindungen aus β -Naphtochinonsulfosäure und Phenyl-*o*-phenylendiamin.

Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. August.)

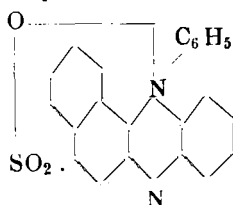
Die besonders nach den Angaben von M. Böniger¹⁾ leicht darstellbare 1.2-Naphtochinon-4-sulfosäure condensirt sich in schwach saurer Lösung mit Phenyl-*o*-phenylendiamin glatt unter Bildung der beiden theoretisch möglichen Azoniumverbindungen:



welche sich durch fractionirte Krystallisation aus Essigsäure trennen lassen.

Beide Verbindungen haben sich als sehr reactionsfähig erwiesen. So führt die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die nach Gleichung I gebildete Substanz zur glatten Bildung von Rosindulin resp. von substituirten Rosindulinen, indem die Sulfogruppe eliminirt wird, während Alkalien Rosindon, Hydroxylamin und Phenylhydrazin das Oxim bezw. das Hydrazon des Rosindons liefern. Sämmtliche Umwandlungen erfolgen in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Die nach Gleichung II entstandene Azoniumverbindung, welche in Form eines inneren Anhydrids



¹⁾ Diese Berichte 27, 23.

erhalten wird, reagirt zwar etwas schwieriger, aber ebenfalls sehr glatt mit den genannten Reagentien, indem violett bis blau gefärbte Derivate erhalten werden, deren Constitution noch aufzuklären bleibt.

Experimenteller Theil.

1 Molekül naphtochinonsulfosaures Kalium wurde in der eben ausreichenden Menge Wasser von 20° gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und portionsweise unter Schütteln mit nicht ganz 1 Molekül Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat in wässriger Lösung versetzt. Der alsbald entstehende, anfangs flockige, jedoch schnell krystallinisch werdende braungelbe Niederschlag wurde nach Verlauf einer halben Stunde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit kaltem Alkohol zum gleichmässigen Brei angerührt und nochmals abgesaugt. Dann erhitze man denselben mit soviel Eisessig zum Sieden, dass auf je 2 g Niederschlag etwa 50 ccm kamen, liess erkalten und saugte wiederum ab. Das auf dem Filter bleibende hellgelbe Krystallpulver war die nach Gleichung I gebildete Verbindung in fast reinem Zustande, während das Filtrat nach einigem Stehen eine reichliche Krystallisation kleiner dunkelbrauner Prismen absetzte, welche das ebenfalls fast reine, entsprechend Gleichung II gebildete Isomere repräsentirten. Durch Concentration des Filtrats auf $\frac{1}{3}$ und Abkühlen erhielt man noch eine dritte, fast nur aus II bestehende Ausscheidung.

Beide Verbindungen wurden durch Umkrystallisiren aus 70 proc. Essigsäure, worin sich dieselben viel reichlicher als in Eisessig lösen, vollkommen rein erhalten.

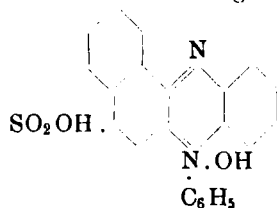
No. I krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in bräunlichgelben, glitzernden Krystallkörnern, welche bei 302—304° schmelzen, in Wasser spurenweise, ziemlich gut dagegen in verdünntem Alkohol und in Essigsäure löslich sind. Diese Lösungen besitzen eine hellgelbe Farbe und deutliche grünlich-gelbe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe. Eine Spur Anilin färbt die alkoholische Lösung carminroth (Bildung von Phenylrosindulin). Die Analyse der bei 120° getrockneten fein gepulverten Substanz ergab die folgenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_2SO_4$.

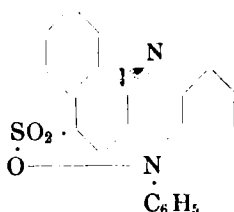
Procente: C 65.34, H 3.96, N 6.93.

Gef. » » 64.70, 64.50, » 3.53, 3.20, » 7.30.

Dem Resultate der von Hrn. Locher ausgeführten Analysen zu Folge liegt demnach eine Azoniumverbindung der folgenden Formel vor.



Trotzdem möchten wir die Frage noch offen lassen, ob nicht dennoch auch in diesem Falle ein inneres Salz von der Constitution



existirt, da die für Wasserstoff erhaltenen Zahlen dafür sprechen, und die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen angesehen werden darf, dass der Kohlenstoffgehalt in Folge eines noch zu ermittelnden Umstandes zu niedrig gefunden worden ist.

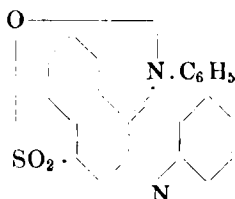
No. II krystallisirt aus 70proc. Essigsäure in glänzenden, schief abgeschnittenen, rothbraunen Prismen, deren Schmelzpunkt oberhalb 360° liegt. Dieselben sind in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol, sehr gut aber in 70proc. Essigsäure löslich. Diese Lösungen sind rothgelb gefärbt und fluoresciren nicht. Die Substanz besitzt ferner einen intensiv süßen Geschmack, während No. 1 fast geschmacklos ist. Engl. Schwefelsäure löst mit schmutzig-purpurrother Farbe. Versetzt man die alkoholische Lösung mit etwas Anilin oder noch besser mit etwas Dimethylamin und kocht, so wird dieselbe prachtvoll violettblau und scheidet sehr bald kupferglänzende Krystalle ab. Zur Analyse wurde bei $120\text{--}130^{\circ}$ getrocknete, fein gepulverte Substanz verwendet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_3$.

Procente: C 68.39, H 3.63, N 7.25.

Gef. » » 68.16, 68.29, » 3.92, 3.91, » 7.08.

In diesem Falle ist kein Zweifel möglich, dass ein inneres Salz von der Formel



vorliegt.

Ueber die aus beiden Azoniumverbindungen erhaltenen interessanten Derivate behalten wir uns vor, an anderer Stelle ausführlich zu berichten.

Nachschrift.

Ich habe ferner in Gemeinschaft mit Hrn. Helwig das β -Naphthochinon selbst mit Phenyl-*o*-phenylendiamin condensirt und die hierbei entstehende Azoniumverbindung in Gestalt ihres gut krystallisirenden Eisendoppelsalzes isolirt und analysirt. Die Darstellung dieser Verbindung, welche ich schon vor einigen Jahren in Aussicht gestellt habe¹⁾, hat deshalb besonderes Interesse, weil dieselbe als die Muttersubstanz des Rosindulins und Isorosindulins aufgefasst werden muss. Es soll versucht werden, die beiden letztgenannten Körper durch Entfernung der Aminogruppe in dieselbe überzuführen, um so den Zusammenhang der Rosinduline mit den Azoniumbasen direct zu beweisen. Was die im letzten Hefte der Berichte²⁾ von Hrn. Otto Fischer gegen die Azoniumformel der Safranin- und Rosindulinsalze geltend gemachten Gründe betrifft, so sind dieselben, wie ich bei anderer Gelegenheit eingehend zu erörtern beabsichtige, sämmtlich nicht stichhaltig, und zwar sind die Thatsachen weit eher geeignet, die »Zwittertheorie«³⁾ der Safranine zu stützen als zu Falle zu bringen. Ich bemerke dieses schon heute, damit mein fortgesetztes Schweigen nicht als Zustimmung gedeutet werde und es den Anschein gewinne, als ob wirklich, wie Hr. O. Fischer glaubt, »die für die Azonium-Theorie sprechenden Gründe meistens aus der Discussion verschwunden« seien.

F. Kehrman.

Genf, im Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte **24**, 2169.

²⁾ Diese Berichte **29**, 1870.

³⁾ Hr. Fischer benennt mit diesem wunderlichen Namen die von mir zur Erklärung der Beziehungen zwischen Safranin-Basen und Salzen aufgestellte und von ihm bisher nicht widerlegte Theorie. Dieselbe habe ich vor einiger Zeit in den Ann. d. Chem. **290**, S. 247 ff. eingehend begründet. Da bis heute keine einzige Thatsache bekannt geworden ist, welche sich mit derselben im Widerspruch befindet, muss dieselbe einstweilen als der beste Ausdruck der zwischen Safranin-Basen und Salzen herrschenden Beziehungen angesehen werden.