

434. F. Kehrmann: Umwandlung des Phenosafranins und des Rosindulins in die zu Grunde liegenden Azoniumverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die lange vergeblich¹⁾ erstrebte Ueberführung des Phenosafranins in Phenylphenazonium gelingt glatt nach folgendem Verfahren. Aposafranin-Chlorid oder Sulfat wird in wenig Wasser gelöst, mit so viel englischer Schwefelsäure versetzt, dass die Farbe der Flüssigkeit rein und intensiv grün erscheint, und die mit Wasser gekühlte Lösung rasch unter Umschwenken mit so viel wässriger Natriumnitritlösung versetzt, bis die grüne Farbe eben verschwunden ist und einem dunkeln Orangeroth Platz gemacht hat. Dann wird sofort mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt, wobei ein lebhaftes Aufschäumen durch Stickstoffentwicklung stattfindet, und die braungelb gewordene Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 6 Stunden sich selbst überlassen. Die Umwandlung der Diazoverbindung in Phenazoniumsulfat ist alsdann beendet. Die Flüssigkeit wird nunmehr mit je 10 g Eisenchlorid auf 1 g Aposafranin in concentrirter wässriger Lösung und dann so lange mit 20 procentiger Salzsäure versetzt, als sich der alsbald entstehende braungelbe krystallinische Niederschlag des Eisenchloriddoppelsalzes noch vermehrt. Dieses wird sofort abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig gewaschen, und das ungelöst bleibende Krystallpulver aus der gerade hinreichenden Menge siedenden Eisessigs umkrystallisiert, worauf während des Erkaltens hübsche rothbraune glänzende Prismen krystallisiren. Die Bestimmung des Eisens in diesem Doppelsalz wurde wie folgt ausgeführt. Die bei 110° getrocknete fein gepulverte Substanz wurde in wenig lauwarmem Wasser gelöst, durch tropfenweisen Zusatz von Ammoncarbonat das Eisen vollkommen als Hydroxyd gefällt, wobei die Azoniumverbindung als Carbonat in Lösung bleibt, und, um diese wiederzugewinnen, die Lösung in verdünnte Salzsäure hineinfiltrirt, wodurch man eine rothgelbe Lösung des Chlorids erhält, während das Eisenhydroxyd auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und dann durch Glühen in Oxyd verwandelt wird.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: Fe 12.30.

Gef. » » 12.27.

Versetzt man die Lösung des Doppelsalzes vorsichtig mit Ammoncarbonat, so gelingt es, alles Eisen zu fällen, ohne die Azoniumverbindung zu verändern. Ueberschüssiges Carbonat bewirkt dagegen

¹⁾ Vergl. R. Nietzki, diese Berichte 19, 3017; 21, 1590; 29, 1445.

langsam, freies Ammoniak aber fast momentan in der vom Eisen abfiltrirten klaren rothgelben Lösung eine intensiv fuchsinrothe Färbung, welche aber nicht etwa die Farbe des freien Azoniumhydrats ist, sondern von einer chemischen Einwirkung des Ammoniaks auf die orthochinoide Verbindung herröhrt, indem nämlich Aposafranin entsteht. Beim Ansäuern bleibt die Flüssigkeit fuchsinrot und wird nicht wieder gelb, was der Fall sein müsste, falls unveränderte Azoniumbase vorhanden wäre. Wendet man Natronlauge an, so entsteht Aposafranon, mit Dimethylamin dagegen das prächtig violette Dimethylaposafranin. Englische Schwefelsäure löst das Chlorid mit gelblich-blutrother Farbe, fast mit der gleichen Nuance, wie Acetyl-aposafraninchlorid. Aus der grossen Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften der Phenazoniumsalze mit den Salzen des Acetylaposafranins geht unzweideutig hervor, dass beide Substanzen analoge Constitution besitzen, dass also den Salzen des Acetylaposafranins die Azoniumformel zukommt.

Genau in der beschriebenen Weise gelingt nun auch die Umwandlung des Rosindulins in Naphtophenazonium. Dessen Eisendoppelsalz, dessen Analyse ebenso ausgeführt wurde, krystallisiert aus Eisessig in metallgrün glänzenden derben Krystallen, welche das Licht an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchlassen und in Wasser mit gelblich-rother Farbe löslich sind.

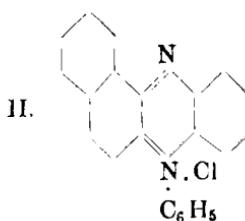
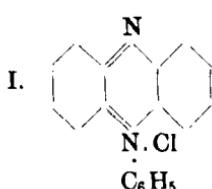
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: Fe 11.09.

Gef. » » 10.91.

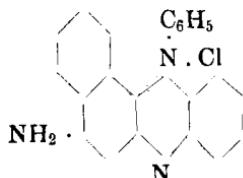
Vorsichtiger Zusatz von Ammoncarbonat fällt das Eisen, während die organische Base ein gelbrothes lösliches Carbonat bildet. Wenig Ammoniak fällt die Azoniumbase als fleischfarbenen Niederschlag, welcher sich bei sofortigem Ansäuern mit gelbrother Farbe löst, bei längerer Berührung mit dem Fällungsmittel dagegen in Rosindulin verwandelt wird. Letzteres entsteht sehr rasch durch Zusatz von viel Ammoniak zur alkoholischen Lösung der Base, während Natronlauge Rosindon bildet und Dimethylamin langsam einwirkt unter Bildung von Dimethylrosindulin. Die Lösungen dieses Naphtophenazoniums zeigen fast dieselbe Nuance und die gleiche deutliche hellgelbe Fluorescenz, wie die Lösungen der Acetylrosindulinsalze. Auch die Lösungsfarbe in englischer Schwefelsäure ist bei beiden Substanzen das gleiche röthliche Violet. Es ist daher nicht möglich, länger daran zu zweifeln, dass die Salze des Acetylrosindulins Azoniumverbindungen sind.

Dem Chlorid des Phenylphenazoniums aus Phenosafranin kommt die von Nietzki vorausgesagte Constitutionsformel I

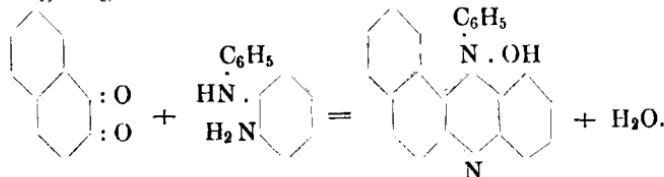


zu, während das Phenylnaphthonazonium aus Rosindulinchlorid der Formel II entspricht.

Das Letztere ist nicht identisch, sondern isomer mit demjenigen Phenylnaphthonazonium, welches aus β -Naphtochinon und Phenyl-*o*-phenyldiamin erhalten wird. Dieses zweite Phenylnaphthonazonium erhält man nun leicht in Form seines Eisenchloriddoppelsalzes, wenn man das früher¹⁾ beschriebene, mit Rosindulinchlorid isomere blaue Chlorid der folgenden Formel



in der vorstehend beschriebenen Weise entazotirt. Daraus geht hervor, dass β -Naphtochinon mit Phenyl-*o*-phenyldiamin nach folgender Gleichung reagirt



Die von Hrn. W. Helwig nach dem mitgetheilten Verfahren ausgeführte Analyse des aus Alkohol in goldglänzenden Blättern kristallisirenden Eisenchloriddoppelsalzes gab die folgenden Resultate.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: Cl 28.14, Fe 11.10.

Gef. » » 28.11, » 11.33.

Die Salze dieses Phenyl-iso-naphthonazoniums sind goldgelb gefärbt und fluoresciren nicht. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schmutzig rothviolet und zeigt etwa die gleiche Nuance, wie diejenige des Acetyl-iso-rosindulins, an dessen Azonium-Natur ein Zweifel nicht möglich ist.

Vorsichtiger Zusatz von Ammoncarbonat fällt nur das Eisen und bildet lösliches gelbes Azoniumcarbonat, während Ammoniak nament-

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 275.

lich in alkoholischer Lösung langsam ein schönes Violetroth und Dimethylanilin ein prächtiges Blauviolet hervorruft. Beide Reactionen sind die Folge von Substitutionsvorgängen im chinoïden Molekül des Isonaphthonazoniums, wobei der Benzolkern angegriffen wird.

Um Phenyl-iso-naphthonazonium aus β -Naphtochinon und Phenyl- α -phenylen-diamin zu erhalten, kann man folgendes Verfahren einschlagen.

1 Mol.-Gew. β -Naphtochinon wird in mit Eis gekühltem Alkohol suspendirt, und die concentrirte wässrige oder besser alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenyl- α -phenylen-diamin-chlorhydrat hinzugegeben. Nach 6 stündigem Stehen wird mit dem 5 fachen Volum Wasser vermischt, einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt, aufgekocht, von dem sich zu harzartigen Massen zusammenballenden Nebenproduct abfiltrirt, und darauf bis zur beendigten Fällung des Doppelsalzes mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die anfangs flockige, aber nach einem Stehen krystallinisch gewordene Fällung wird, nach dem Abfiltriren, aus Alkohol oder Eisessig in Musivgold-ähnlichen blättrigen Krystallen erhalten. Ihre Analyse ist S. 2318 angeführt.

Durch die soeben mitgetheilte kleine Untersuchung gelangt die Frage nach der Constitution der Safranine und Rosinduline zur definitiven Entscheidung. Die von Fischer und Hepp¹⁾, sowie von Jaubert²⁾ vertheidigte p -Chinon-Formel der betr. Salze ist beseitigt, ganz unabhängig davon, dass sich bereits an Hand der bisher bekannten Thatsachen die α -chinoïde Azonium-Formel ergiebt, sobald man dieselben nicht willkürlich interpretirt, wie dieses Hr. Fischer namentlich in seiner letzten diesbezüglichen Mittheilung³⁾ gethan hat. Ich muss mir jedoch die eingehende Kritik derselben, welche zwar sehr leicht ist, indessen ziemlich umfangreich werden muss, an dieser Stelle versagen und werde dieselbe anderswo bringen. Heute möchte ich nur einige Hauptpunkte kurz hervorheben.

1. Die Diazotirbarkeit des Aposafranins und Rosindulins in stark saurer Lösung ist bewiesen.

2. Dass nicht alle Azonium-Verbindungen gleich starke Basen sind, ist selbstverständlich, hat aber mit der Frage nach deren Constitution nicht gerade viel zu schaffen. Die Basicität der Azonium-Verbindungen ist bedingt durch den Gesamtcharakter des mit dem Azonium-Stickstoff verbundenen Complexes. Je negativer dieser Complex ist, desto grösser ist die Neigung zur Umlagerung in die p -Chinonform und Hand in Hand damit zur Anhydrid-Bildung. Dass Ros-

¹⁾ Diese Berichte 29, 361 und 1870.

²⁾ Diese Berichte 28, 270, 508, 1578.

³⁾ loc. cit.

indon und Aposafranon schwache Basen sind, beweist gar nichts gegen die Ansicht, dass deren Salze Azonium-Verbindungen sind.

Dass Acetylposafranin ein Carbonat bildet, welches durch Wasser in geringem Maassstab hydrolysiert wird, ist ganz natürlich, da das analoge Acetyl-Rosindulin, welches etwas weniger basisch ist, zur Carbonat-Bildung unfähig ist, wie ich dieses längst gezeigt habe. Wenn eine Base bereits durch Ammoncarbonat aus ihrem Chlorid gefällt wird¹⁾, so ist es wohl nicht auffallend, wenn Natriumcarbonat dasselbe bewirkt.

3. Dass die Fällbarkeit durch Carbonate oder Ammoniak überhaupt nichts gegen die Azonium-Theorie beweisen kann, hat Otto Fischer kürzlich zugestanden, indem er mitteilt²⁾, dass unzweifelhafte Azonium-Verbindungen durch Natriumcarbonat-Lösung gefällt werden. Dieser Umstand lässt sich daher logischerweise nicht gut für die *p*-Chinontheorie ausnutzen.

4. Die Thatsache, dass die sehr schwach basischen Azine, wie auch diejenigen schwach basischen Eurhodine, welche zur Carbonat-Bildung unfähig sind, durch Anlagerung des negativen Phenyls zu Basen werden, welche Carbonate liefern und deren Salze mit starken Säuren mit sehr wenigen Ausnahmen in Wasser ohne die geringste Dissociation löslich sind, erfährt nur durch die Azoniumtheorie eine befriedigende Erklärung. Der Umstand, dass einige Azoniumchloride durch Natriumcarbonat gefällt werden, ändert daran nicht das Geringste.

5. Phenosafraninchlorid, Aposafraninchlorid und Rosindulinchlorid geben durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylervivate; ein Verhalten, welches unter allen Umständen besser mit der Azoniumformel als mit der *p*-Chinonformel harmonirt. Die erstere Formel lässt ein solches Verhalten erwarten, da dieselbe freie Aminogruppen voraussetzt, während die *p*-Chinonformel dieses Verhalten etwas wunderbar erscheinen lässt, da man bisher nicht beobachtet hat, dass z. B. Anilinchlorhydrat unter solchen Umständen in Acetanilid übergeht. Als entscheidend soll trotzdem dieser Grund nicht gelten.

6. Die nur durch die Azoniumtheorie vorausgesehene weitgehende Analogie der nicht amidirten Azonium-Salze mit denjenigen Safranin- oder Rosindulin-Salzen, deren Aminogruppen durch Acetylierung maskirt sind, muss als entscheidender Beweis zu Gunsten der Azoniumformel gelten.

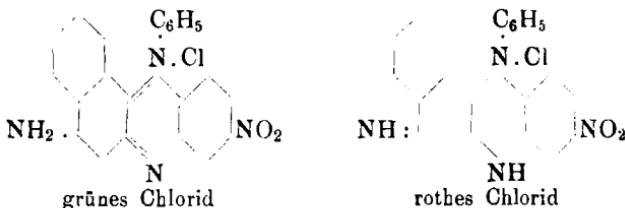
7. Die chinoïde Natur der nicht substituirten Azoniumverbindungen, welche ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach nur orthochinoïd und nicht parachinoïd sein können, wird durch ihr dem β -Naphtochinon entsprechendes Verhalten gegen Amine und Alkalien evident. Der ebenfalls chinoïde Charakter der Safranine u.s.w.

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 266.

²⁾ Diese Berichte 29, 1873.

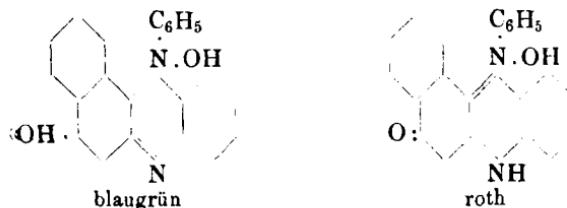
kann daher nicht als Argument für die Parachinonformel verworfen werden.

8. Die sogen. »Zwittertheorie« der Safranine¹⁾, welche allen Safranin- und Indulin-Salzen die Azoniumformel ertheilt, und die Existenz der Rosindone und Sauerstoff-freien Rosindulinbasen durch eine mit Wasserabspaltung verbundene molekulare Umlagerung erklärt, ist allein im Stande, sämmtlichen Thatsachen Rechnung zu tragen. Dass derartige molekulare Umlagerungen wirklich statthaben und in den Fällen, wo Wasserabspaltung unmöglich ist, die Existenz zweier isomerer constitutionell verschiedener Formen einer und derselben Verbindung zur Folge haben können, ist mir kürzlich gelungen, zum zweiten Male eclatant zu beweisen. Wie ich nämlich gefunden habe, liefert das Nitroisorosindulin zwei constitutionell verschiedene Salzreihen mit Säuren, deren Constitution z. B. durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Beide Chloride lassen sich nach Belieben in einander umwandeln, geben verschiedene Schwefelsäurereactionen und entsprechen durchaus den kürzlich beschriebenen beiden Formen des

Oxyisonaphthonazoniumhydroxyds.



Zum Schlusse mag betont werden, dass sich die vollständige Genauigkeit der Beobachtungen von Hrn. Nietzki²⁾ über das Verhalten des Phenosafranins und Aposafranins zu Salpetrigsäure ergeben hat. Der genannte Forscher hat das Phenazonium bereits in Händen gehabt, ohne dass es ihm jedoch gelungen ist, den zur Isolirung des interessanten Körpers führenden Kunstgriff ausfindig zu machen. Es ist allerdings eine wichtige und auch bereits von Nietzki wiederholt

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 256.

²⁾ Diese Berichte 21, 1590; 29, 1445. Die Richtigkeit dieser Beobachtungen ist von Fischer und Hepp angezweifelt worden.

hervorgehobene Thatsache, dass nur die grünen zweisäurigen Salze des Aposafranins und Rosindulins diazotirbar sind. Eine Erklärung hierfür liegt vielleicht darin, dass in den rothen Lösungen die Aminogruppen frei sind, während dieselben in den grünen Lösungen Säurereste additionell aufgenommen haben¹⁾.

Die Frage nach der Kuppelungsfähigkeit der gelben Diazo-lösungen muss ebenfalls noch als offen betrachtet werden. Jedenfalls eignet sich alkalische β -Naphtollösung nicht zur Ausführung dieses Versuches, da Alkalien diese Diazoverbindungen, welche gleichzeitig chinoïden Charakter besitzen, sofort tiefgreifend verändern.

Genf, Universitätslaboratorium. September 1896.

435. O. Hesse: Bemerkungen über Phenylcumalin.

(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Hr. Leben theilt in diesen Berichten 29, 1673, Einiges über Phenylcumalin mit, das mich zu den folgenden Bemerkungen veranlasst.

Unter Anderem wird von diesem Chemiker behauptet, dass zu folge meiner neuesten Mittheilung über Phenylcumalin²⁾ mir abermals die Reindarstellung desselben nicht gelungen zu sein scheine, trotz der deutlich gegebenen Vorschrift von Ciamician und Silber. Dazu habe ich zu bemerken, dass ich gar nicht nützlich hatte, von Neuem das Phenylcumalin darzustellen, da das bereits dargestellte von vollkommenster Beschaffenheit war. Zwar war damals, als ich diesen Körper darstellte, die angeblich deutliche Vorschrift von Ciamician und Silber in der Literatur noch nicht anzutreffen; allein ohne diese Vorschrift war es für mich schon ein Leichtes, das Phenylcumalin absolut rein darzustellen, da es sich dabei nicht um die Abscheidung desselben aus einem undefinirbaren Gemisch handelte, wie es Ciamician und Silber³⁾ erwähnen und mit welchem sich augenscheinlich auch Hr. Leben beschäftigte, sondern um die Abscheidung desselben aus einer vollkommen reinen Verbindung, nämlich aus schön krystallisirtem Dicotoün, das von mir und zwar vor Ciamician und Silber als eine Verbindung von Phenylcumalin mit Cotoün in molekularem Verhältniss erkannt wurde⁴⁾.

¹⁾ Es muss als möglich gelten, dass beide Lösungen verschieden constituirte Salze enthalten, entsprechend den in der Gruppe des Iso-rosindulins aufgefundenen rothen und grünen Isomeren.

²⁾ Diese Berichte 28, 2507.

³⁾ Diese Berichte 28, 1556.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 282, 195.