

Nach beendeter Ausscheidung wurden diese Krystalle abgesaugt und einmal aus siedendem Alkohol, worin dieselben ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt. Dieser Körper schmilzt gegen 200° unscharf und ist in Wasser unlöslich. Die Benzol-Lösung ist kaum gefärbt und zeigt keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe. Durch sofortiges Verdünnen mit Wasser fällt die Substanz fast unverändert aus. Nur ein kleiner Theil bleibt als Azonium-Verbindung in Lösung, welche eine hellgelbe Farbe annimmt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate.

$C_{26}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 74.10, H 4.51, N 9.97.

Gef. » 74.42, » 5.51, » 9.58.

24-stündige Berührung mit englischer Schwefelsäure bewirkt Ringschliessung und vollkommene Umwandlung in das Sulfat der Azoniumbase. Zur Darstellung der letzteren fällt man die mit viel Wasser verdünnte, gelbe, schwefelsaure Lösung mit Ammoniak und krystallisirt den ausgefallenen, citronengelben, flockigen Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser aus siedendem Alkohol um. Man erhält so citronengelbe Krystallkörner, in Wasser unlöslich, löslich mit grünlich-gelber Farbe in Alkohol, Aether und Benzol. Letztere beiden Lösungen zeigen deutliche grüne Fluorescenz. Schmelzpunkt 161°. Wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 74.10, H 4.51, N 9.97.

Gef. » 73.87, » 4.95, » 10.85.

Genf. 20. August 1898. Universitäts-Laboratorium.

412. F. Kehrman und C. Locher¹⁾:

Ueber die Azonium-Verbindungen aus β -Naphtochinon-4-sulfosäure und Phenyl-*o*-phenylendiamin.

[II. Mittheilung.]

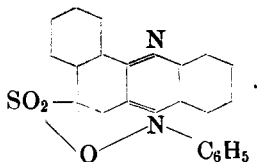
(Eingegangen am 1. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir die Frage noch offen gelassen, ob nicht die beiden Sulfosäuren des Phenylnaphtophenazoniums und des Phenylisonaphtophenazoniums, welche neben einander durch Condensation der in der Ueberschrift genannten Körper erhalten werden, in Form der Anhydride existirten. In der That haben erneute Analysen der Sulfosäure des Phenylnaphtophenazoniums Zahlen

¹⁾ E. Locher, Thèse de doctorat. Genf 1897.

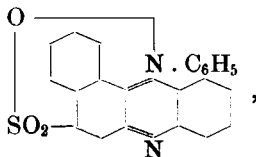
²⁾ Diese Berichte 29, 2072.

ergeben, welche genau auf ein inneres Anhydrid zwischen Azoniumhydroxyl und Sulfo-Gruppe stimmen.



$C_{22}H_{14}N_2SO_3$. Ber. C 68.39, H 3.63, N 7.25, S 8.30.
Gef. » 68.18, 68.22, » 3.75, 3.61, » 7.30, 7.25, » 8.40.

Die früheren Kohlenstoff-Bestimmungen waren in Folge grosser Schwerverbrennlichkeit der Substanz beide zu niedrig und zufällig annähernd auf das Hydrat stimmend ausgefallen, während die Iso-Verbindung bereits damals mit Sicherheit als Anhydrid erkannt worden war. Von letzterer, welcher also die folgende Formel zukommt:



wurde die noch fehlende Schwefelbestimmung ausgeführt, welche das folgende Resultat ergab:

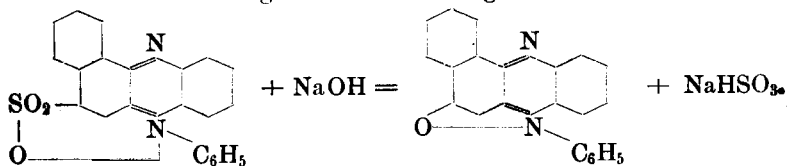
$C_{22}H_{14}N_2SO_3$. Ber. S 8.30. Gef. S 8.16.

Von beiden Sulfo-Verbindungen haben wir eine Anzahl zum Theil interessanter Derivate erhalten, welche in den folgenden Zeilen beschrieben werden.

A. Derivate der Phenyl-naphthophenazonium-6-sulfosäure.

Es wurde die Einwirkung von Alkalien, Aminen, Hydroxylamin und Benzolsulfinsäure untersucht; in allen Fällen verläuft die Reaction hier in der Weise, dass die Sulfo-Gruppe eliminirt und durch den Rest des betreffenden Reactivs ersetzt wird.

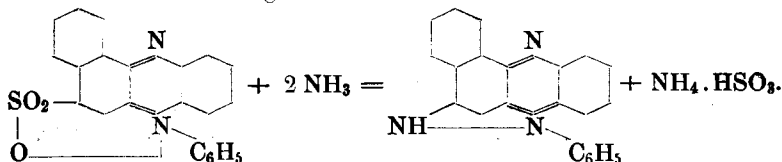
Einwirkung von Natronlauge: Rosindon.



Die fein gepulverte Azonium-Verbindung wird in Alkohol von 80 pCt. suspendirt, wässrige Natronlauge im Ueberschusse zugesetzt und unter Durchsaugen von Luft auf dem Wasserbade erwärmt. Aendert sich die Farbe der Lösung nicht weiter, so verdünnt man

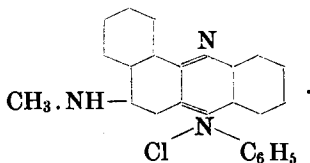
mit dem gleichen Volumen Wasser und kühlt ab. Das als rothes Pulver abgeschiedene Rosindon wurde aus Alkohol in den charakteristischen goldglänzenden Täfelchen vom Schmp. 259° erhalten.

Einwirkung von Ammoniak: Rosindulin.



Die alkoholische Suspension der Sulfo-Verbindung wird mit wässrigem Ammoniak versetzt, unter Durchsaugen von Luft erwärmt, mit Salzsäure eben angesäuert, der Alkohol abdestillirt und abgekühlt. Auf Zusatz von noch etwas verdünnter Salzsäure krystallisirte Rosindulinchlorid mit den bekannten Eigenschaften.

Einwirkung von Methylamin: Methylosindulin.



Die mit der nöthigen Menge Methylamin versetzte alkoholische Suspension der Sulfo-Verbindung wird zum Sieden erhitzt und dann in einer Porzellanschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Den rothen Rückstand zieht man wiederholt mit siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure aus und sättigt die Filtrate mit Kochsalz. Das ausgefallene Chlorür wird abgesaugt, in wenig heissem Wasser gelöst, filtrirt und durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat so gut wie vollständig in goldglänzenden, rothen, blättrigen Krystallen ausgeschieden. Dasselbe zersetzt sich gegen 257° und ist in kaltem Wasser kaum, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, dagegen fast garnicht in stark verdünnter Salpetersäure löslich. Die Analyse des bei 115° getrockneten Salzes ergab die folgenden Resultate:

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. C 69.34, H 4.52, N 14.07.

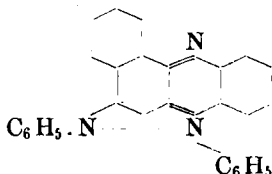
Gef. » 69.33, » 4.69, » 14.15.

Das Gold-Doppelsalz bildet kleine, granatrothe, in Wasser unlösliche Nadeln. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{AuCl}_4$. Ber. Au 29.08. Gef. Au 29.11.

Platin-Doppelsalz, Quecksilberchlorid-Doppelsalz und Jodür sind in Wasser unlösliche, rothe, krystallinische Niederschläge. Englische Schwefelsäure löst die Salze mit rein grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth umschlägt. Ammoniak und Natronlauge fällen aus den sauren Lösungen die Base in flimmernden, goldglänzenden Blättchen.

Einwirkung von Anilin: Phenylrosindulin,



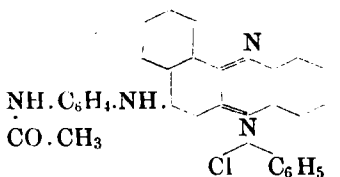
Man erhitzt ein Mol.-Gew. der Sulfo-Verbindung mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Alkohol zum Sieden und fügt 3 Mol.-Gew. Anilin hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich fuchsinroth und die Azonium-Verbindung geht in Lösung. Man lässt nun die Flüssigkeit in einer flachen Porzellanschale verdunsten und zieht den Rückstand so oft mit Salzsäure-haltigem Wasser siedend aus, als noch etwas mit rother Farbe in Lösung geht. Die vereinigten Extracte scheiden auf Zusatz von concentrirter Salzsäure das Chlorür des Phenylrosindulins in Gestalt metallglänzender, dunkelbrauner Nadeln so gut wie vollständig aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Chlorür wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{23}H_{20}N_3Cl$. Ber. Cl 8.18. Gef. Cl 7.99.

Die aus der wässrigen Lösung des Chlorürs mit Ammoniak freigemachte Base krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 234° .

Einwirkung von Acetyl-paraphenylendiamin.

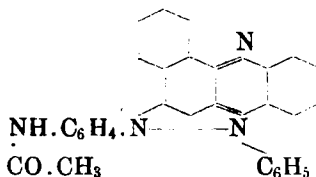
Acetaminophenylrosindulinchlorür,



Das Acetylparaphenylendiamin wurde angewandt, um zu verhindern, dass beide Amino-Gruppen des Diamins an der Reaction theilnehmen könnten. Auf Zusatz von 3 Mol.-Gew. der Base zur siedenden alkoholischen Suspension des Sulfokörpers geht dieser rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich rothviolet. Man lässt dann in flacher Schale den Alkohol verdunsten und zieht den Rückstand zuerst mit kaltem Wasser zur Entfernung überschüssiger Acetylbase, und dann so oft mit siedendem Wasser aus, als sich dieses violet färbt. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure zu der filtrirten Farbstofflösung fällt das Chlorür des acetylrten Farbstoffs als feinkrystallinisches dunkelbraunes Pulver aus, welches aus Alkohol in feinen, graubraunen, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Salz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{30}H_{23}N_4OCl$. Ber. C 11.42, H 7.23.
Gef. » 11.27, » 7.00.

Die Verbindung löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe und färbt Wolle in schmutzig-violetten Tönen. Auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat zur kalten, wässrigen Lösung des Chlorürs fällt die Base als flockiger, violetter Niederschlag, welcher durch Erhitzen in der Mutterlauge braun und krystallinisch wird. Die Analyse, welche mit bei 110—120° getrockneten Krystallen vorgenommen wurde, bewies, dass die Anhydrid-Form



vorlag.

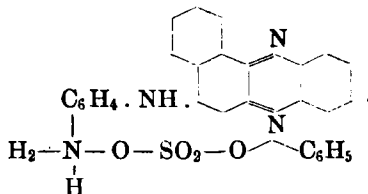
$C_{30}H_{23}N_4O$. Ber. C 79.29, H 4.83.
Gef. » 78.92, » 4.70.

Aminophenylrosindulin.

Dasselbe erhält man leicht in Form seines in Wasser fast unlöslichen Sulfats, wenn man die Lösung der acetylierten Base in 50-procentiger Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser stark verdünnt. Der dunkelbraune, pulverige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{28}H_{22}N_4SO_4$. Ber. S 6.27. Gef. S 6.60.

Das Salz besitzt wohl die folgende Strukturformel, welche mit seinen Eigenschaften im Einklang ist:



Um aus diesem Salze andere darzustellen, kann man es durch Digeriren mit verdünnter Natronlauge in die Base verwandeln und diese in heisser, verdünnter Salzsäure lösen. Man erhält eine schmutzig-weinrothe Lösung des Chlorürs, welches auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure in blauvioletten, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Platin-Doppelsalz ist ein in Wasser ganz unlöslicher, dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

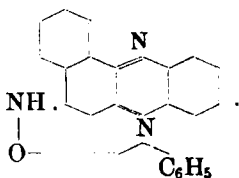
$(C_{28}H_{22}N_4Cl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 14.92. Gef. Pt 14.84.

Auch das Platin-Doppelsalz entspricht der zweisäurigen Base, genau wie das Sulfat.

An der Luft zieht die Base mit Begierde Kohlensäure an unter Bildung eines Carbonats, welches in siedendem Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Wolle wird nur schwach angefärbt, dagegen Seide in bedeutend rothstichigeren Tönen, als durch das Acetylderivat. Ob der Körper mit dem von Fischer und Hepp in diesen Berichten 23, 840 beschriebenen Product identisch ist, vermögen wir nicht bestimmt zu sagen.

Einwirkung von Hydroxylamin.

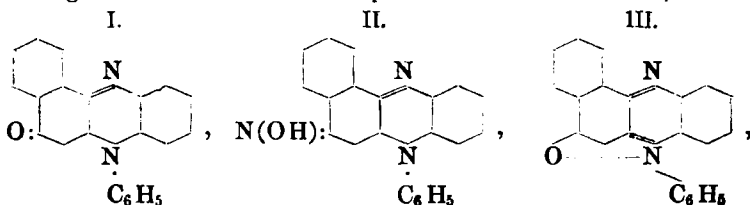
6-Oxamino-phenylnaphtphenazoniumanhydrid.



1 g der Sulfo-Verbindung wurde in der eben ausreichenden Menge 70-procentiger Essigsäure gelöst, andererseits eine ebensolche Lösung von 0.8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Natriumacetat hergestellt, beide Lösungen zusammengegossen und nahe zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch intensiv roth und beginnt schon in der Hitze glitzernde Krystalle auszuscheiden. Nun wird abgekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden hübsche, rubinrothe, kleine Prismen erhalten, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut löslich mit ponceau-rother Farbe in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether sind. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth übergeht. In Laugen ist der Körper ganz unlöslich und wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zersetzte sich bei 233°, ohne scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, und wurde zur Analyse bei 110—115° getrocknet.

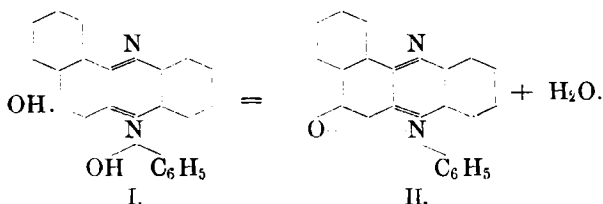
$C_{23}H_{15}N_3O$. Ber. C 78.33, H 4.45, N 12.46,
Gef. » 77.93, 78.22, » 4.51, 4.54, » 12.57, 12.48.

Legt man dem Rosindon die parachinoide Formel I bei,



so könnte unser Hydroxylamin-Derivat als Rosindonoxim gelten und der Formel II entsprechend constituirt sein. Diese erscheint aber

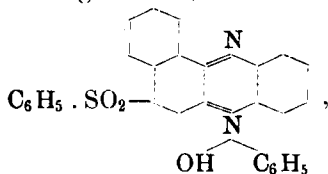
durch die Eigenschaften, wie Unlöslichkeit in Alkalien, und Nicht-existenz eines Acetyl-Derivates mit Sicherheit ausgeschlossen. Auch gelang es nicht, den Körper durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Rosindon darzustellen. Rosindon wird durch dieses Reagens weder in saurer noch in alkalischer Lösung verändert. Andererseits besitzt die Substanz eine frappirende physikalische Aehnlichkeit mit Rosindon, was sehr für analoge Constitution beider Körper spricht. Die Schwierigkeit verschwindet aber sofort, wenn man dem Rosindon die von Nietzki¹⁾ vorgeschlagene orthochinoide Formel III ertheilt, welche diesen Körper als ein unserem Hydroxylamin-Derivat ganz analog constituirtes, inneres Anhydrid des 6-Oxy-phenylnaphtphenazoniums auffasst (I und II).



Da die Nietzki'sche Indonformel auch sonst mit den Thatsachen gut harmonirt und Dank den Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp über die Einwirkung von Chlorphosphor auf Indone²⁾ fast als bewiesen gelten kann, so stehen wir nicht an, dieselbe zu acceptiren und unserem ganz analogen Hydroxylaminderivat auch eine analoge Anhydridformel zu ertheilen, welche mit den Eigenschaften dieses Körpers im Einklang ist.

Einwirkung von Benzolsulfinsäure.

Nach O. Hinsberg's³⁾ Entdeckung reagirt Benzolsulfinsäure in ähnlicher Weise auf Chinone und chinonartige Körper wie Halogenwasserstoffsäuren, indem Phenylsulfonderivate der Hydrochinone entstehen. Auf unsere Sulfoverbindung reagirt diese Säure in ganz ähnlicher Weise, wie Hydroxylamin, unter Austausch der Sulfogruppe gegen den Phenylsulfon-Rest. Hierbei entsteht ein Körper, der in physikalischer Hinsicht dem Rosindon ebenfalls zum Verwechseln ähnlich ist, indessen nicht diesem, sondern dem hypothetischen Hydrat desselben analog zusammengesetzt ist,



¹⁾ Chemie d. org. Farbstoffe S. 219 und 239. III. Aufl.

²⁾ Diese Berichte 30, 1827.

³⁾ Diese Berichte 27, 3259.

auf keinen Fall aber parachinoide Constitution haben kann, sodass seine Existenz entschieden für die orthochinoide Rosindon-Formel spricht.

Ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. der Sulfo-Verbindung, 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure und 9 Mol.-Gew. Natriumacetat wird mit so viel 75-procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, dass schliesslich alles mit rother Farbe in Lösung geht. Dann wird mit Wasser gefällt, eben zum Sieden erhitzt, wodurch der harzige Niederschlag sich an den Kolbenwandungen festsetzt und die wässrige, saure Flüssigkeit abdecantirt. Die im Kolben verbliebene, harzige, dunkelrothe Masse wird nun mit Alkohol erwärmt, wodurch dieselbe rasch in Lösung geht, um gleich darauf in Gestalt kleiner, rother, in Alkohol wenig löslicher Krystalle wieder auszufallen. Man lässt erkalten, saugt ab, wäscht mit Alkohol und krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um.

Rothbraune, harte Krystalle, unlöslich in Wasser und Laugen, wenig löslich in Alkohol und Aether, gut löslich in Benzol und Eisessig mit rosenrother Farbe. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser hellroth. Der Schmelzpunkt liegt bei 287° . Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

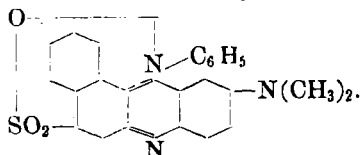
$C_{28}H_{20}N_2SO_3$. Ber. C 72.41, H 4.31, N 6.03, S 6.89.

Gef. » 72.24, 72.12, » 4.39, 4.02, » 6.13, » 7.01.

B. Derivate der Phenylisonaphtophenazonium-9-sulfosäure.

Auf die isomere Sulfo-Verbindung wirken Amine in gleicher Weise substituierend, wie auf die Salze des nicht sulfonirten Phenylisonaphtophenazoniums. Die Sulfogruppe bleibt intact und die entstehenden, violett bis blau gefärbten Substanzen müssen als Sulfosäuren der früher¹⁾ beschriebenen, aus Phenylisonaphtophenazonium und Aminen erhaltenen Isorosinduline angesehen werden. Von den vielen auf diesem Wege erhältlichen Verbindungen sei hier das Dimethylaminderivat etwas näher beschrieben.

3-Dimethylamino-phenylisonaphtophenazonium-9-sulfosäureanhydrid,



Man löst das rothe Sulfoanhydrid in der gerade ausreichenden Menge 75-procentigem, siedendem Alkohol, setzt die doppelte theore-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2632.

tische Menge Dimethylamin hinzu, lässt 24 Stunden stehen und giesst dann die violette Lösung nach Zusatz von noch 1 Mol.-Gew. Dimethylamin in eine flache Porzellanschale. Die nach einigen Tagen als kupferglänzendes Krystallpulver ausgeschiedene Verbindung wird abgesaugt. Die Mutterlauge scheidet nach weiterem Verdunsten gewöhnlich noch mehr davon ab. Die gesammelten Niederschläge werden schliesslich einmal aus 70-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. So werden kupferglänzende, dunkelviolette Nadelchen erhalten, welche in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure ziemlich gut mit rein blauvioletter Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst rein grün und dann violettblau wird. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

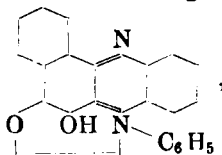
$C_{24}H_{19}N_3SO_3$. Ber. C 67.13, H 4.44, N 9.79, S 7.43.
Gef. » 66.87, 67.00, » 4.35, 4.30, » 9.56, » 7.50.

Nebenproduct bei der Darstellung der Azonium-sulfosäuren aus β -Naphtochinon-4-sulfosäure und Phenyl-orthophenylendiamin.

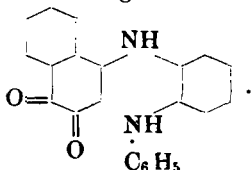
Die letzten Eisessig-Mutterlaugen, welche nach dem Umkrystallisiren des Gemisches der beiden Azonium-Verbindungen resultiren, sind violett gefärbt und scheiden nach passender Concentration lange, dunkelviolette Nadeln aus. Die Substanz ist in Eisessig sehr löslich, lässt sich aber aus Alkohol in schwarzvioletten, langen Nadeln vom Schmp. 212° rein erhalten. Die qualitative Prüfung zeigte die Abwesenheit von Schwefel, und die Elementaranalyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate.

$C_{22}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 78.10, H 4.14, N 8.23.
Gef. » 77.62, » 4.03, » 8.60.

Nach dem Resultat der Analyse und den Eigenschaften des Körpers zu urtheilen, könnte derselbe die folgende Formel besitzen,



also 5-Oxyrosindon sein. Seine Entstehung würde leicht durch die Annahme zu erklären sein, dass Orthoaminodiphenylamin in geringem Maasse als Monamin, also analog dem Anilin auf β -Naphtochinon-4-sulfosäure einwirkt unter Bildung des Anilids,



Die Bildung des Rosindon-Derivates und die Schliessung des Ringes unter der oxydirenden Wirkung der β -Naphtochinonsulfosäure, welche dabei in Hydrochinon übergehen würde, hätte alsdann garnichts Auffallendes. Jedenfalls soll die Hypothese durch eine einwurfsfreie Synthese des 5-Oxyrosindons geprüft werden.

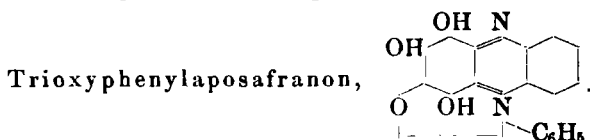
Genf, 24. August 1898. Universitätslaboratorium.

413. F. Kehrman und Albert Duret¹⁾:

Ueber die Einwirkung von alkylirten *o*-Diaminen auf Tetroxychinon und Rhodizonsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Während alkylirte *o*-Diamine auf Tetroxychinon in normaler Weise unter Bildung von Aposafranon-Derivaten²⁾ reagiren, entsteht mit Rhodizonsäure ein Gemisch mehrerer Substanzen, deren Trennung und Charakterisirung nur theilweise gelungen ist.



Aus 2 g Tetroxychinonnatrium wurde mittels weniger Tropfen verdünnter Salzsäure das Chinon in Freiheit gesetzt, dieses nach Zusatz von Wasser und etwas Essigsäure durch Erwärmen in Lösung gebracht und nun die wässrige Lösung von 2.05 g Phenylorthophenylen-diaminchlorhydrat hinzugefügt. Man erwärmte auf dem Wasserbade, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte und nach kurzer Zeit einen dunkelgrünen, stahlglänzenden, krystallinischen Niederschlag ausschied. Die Ausbeute an dem Körper betrug nach dem Erkalten und Absaugen durchschnittlich 90 pCt. der Theorie. Aus 2 g Chinonnatrium wurden im Mittel von mehreren Darstellungen 2.70 g des Condensationsproductes erhalten. Zur Reinigung wurde die Substanz aus siedender Essigsäure einmal umkrystallisirt. So wurden stahlblau-glänzende, braungrüne Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop deutlichen Dichroismus (violet und grün) zeigten. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet, fein gepulverte Substanz verwandt.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 67.50, H 3.75, N 8.75.

Gef. » 67.51, » 3.60, » 9.33, 8.76.

Unlöslich in Wasser, löslich mit grüner Farbe in Alkohol, Essigsäure und heisser Salzsäure. Die Lösung in englischer Schwefelsäure

¹⁾ Thèse de doctorat. Genf 1897. ²⁾ Diese Berichte 24, 584.